



# ETUDE DE LA FORMATION DU SILICIURE DE NICKEL-PLATINE INTEGRE DANS LA FABRICATION DE TRANSISTORS CMOS POUR LES TECHNOLOGIES 65 ET 45 NM

Bruno Imbert

## ► To cite this version:

Bruno Imbert. ETUDE DE LA FORMATION DU SILICIURE DE NICKEL-PLATINE INTEGRE DANS LA FABRICATION DE TRANSISTORS CMOS POUR LES TECHNOLOGIES 65 ET 45 NM. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT : . tel-00421859

**HAL Id: tel-00421859**

**<https://theses.hal.science/tel-00421859>**

Submitted on 4 Oct 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

M. Roland MADAR, Président  
M. Christian LAVOIE, Rapporteur  
M. Jean-Claude DUPUY, Rapporteur  
M. Jean-Claude PORTAL, Examineur  
M. Olivier THOMAS, Directeur de thèse  
M. Stéphane ZOLL, Co-encadrant  
Mme Véronique CARRON, Invité  
M. Roland PANTEL, Invité

# Table des matières

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Le transistor CMOS.....</b>	<b>7</b>
1.1 Historique .....	7
1.2 Applications .....	7
1.3 Principe de fonctionnement du transistor MOS .....	8
1.4 But de la siliciuration .....	9
<b>2 Historique de l'utilisation des siliciures en microélectronique .....</b>	<b>12</b>
<b>3 Le système nickel/silicium .....</b>	<b>13</b>
3.1 Le diagramme de phase du nickel-silicium.....	13
3.2 Structure cristalline des différentes phases du siliciure de nickel.....	14
<b>4 La formation des siliciures par réaction en phase solide et le cas des siliciures de nickel.....</b>	<b>16</b>
4.1 Mécanismes fondamentaux de germination et de diffusion.....	16
4.1.1 Rappel sur la germination .....	16
4.1.2 Rappel sur la diffusion .....	20
4.1.3 Croissance linéaire - parabolique .....	24
4.2 La formation du siliciure de nickel .....	28
4.2.1 Croissance des siliciures de nickel limitée par la germination.....	29
4.2.2 Films minces de siliciure de nickel et diffusion réactive .....	33
4.3 Facteurs influents sur la cinétique de formation des siliciures de nickel ....	35
4.3.1 Etudes cinétiques sur les différents siliciures de nickel .....	35
4.3.2 Rôles des joints de grains dans la croissance .....	37
4.3.3 Les dopants du substrat .....	38
4.3.4 Le cas des alliages nickel-métal .....	39
<b>5 Introduction du monosiliciure de nickel dans les circuits intégrés.....</b>	<b>42</b>
5.1 Eviter la formation de $\text{NiSi}_2$ .....	42
5.2 Les enjeux de la stabilité morphologique de la couche de $\text{NiSi}$ .....	44
5.3 Au delà de la formation de la phase $\text{NiSi}$ : contrôler et limiter la diffusion de nickel .....	46
5.3.1 La diffusion du nickel dans le silicium .....	46
5.3.2 Barrières à la diffusion du nickel .....	47
<b>6 Conclusion.....</b>	<b>48</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>49</b>

<b>Chapitre II .....</b>	<b>55</b>
<b>1 Analyses physiques.....</b>	<b>59</b>
1.1 Mesure de résistance (mesure 4 pointes).....	59
1.1.1 Principe de la méthode .....	59
1.1.2 Performances de la technique.....	60
1.1.3 Limitations pour les films minces de siliciure .....	61
1.2 Diffraction par rayon X (XRD) .....	61
1.2.1 Principe de la diffraction des rayons X .....	61
1.2.2 Méthode expérimentale .....	62
1.2.3 Les contraintes d'analyse de films minces de siliciure de Ni(Pt) .....	64
1.3 Réflectivité des rayons X (XRR) .....	66
1.3.1 L'approche optique des rayons X.....	67
1.3.2 Réflexion sur une surface simple .....	67
1.3.3 Apparition des franges .....	68
1.4 Mesure par ellipsométrie .....	68
1.4.1 Principe de la mesure : .....	69
1.4.2 Les différents indices optiques des couches de siliciure .....	69
1.5 Microscopie à force atomique (AFM).....	70
1.6 Microscopie électronique en transmission (TEM) .....	72
1.6.1 Principe de la microscopie électronique en transmission.....	72
1.6.2 Analyse dispersive des rayons X.....	75
1.6.3 Analyse par spectrométrie de perte d'énergie électronique (STEM – EELS) .....	75
1.6.4 Préparation des échantillons.....	76
<b>2 Analyses chimiques .....</b>	<b>78</b>
2.1 Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) .....	78
2.1.1 Principe de la mesure .....	78
2.1.2 Les limitations .....	79
2.2 Sonde Atomique Tomographique (SAT) .....	82
2.2.1 Principe de la technique .....	82
2.2.2 Gains par rapport à l'analyse SIMS .....	84
2.2.3 Points d'amélioration .....	85
<b>3 Méthode de détection de fuite de jonction sur des circuits intégrés après siliciuration .....</b>	<b>85</b>
3.1 Principe de fonctionnement.....	86
3.2 Les limites de la détection de défauts « statistiques ».....	88
3.3 Les étapes d'inspection eS32 .....	88
<b>4 Conclusions .....</b>	<b>90</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>92</b>

<b>Chapitre III .....</b>	<b>93</b>
<b>1 Le procédé SALICIDE.....</b>	<b>96</b>
1.1 Préparation de surface .....	96
1.2 Le dépôt métallique .....	98
1.3 Température de recuit et type de recuit utilisé .....	99
1.4 Le retrait sélectif.....	101
<b>2 Etudes de films minces de siliciure de Ni(Pt).....</b>	<b>101</b>
2.1 Structure et composition des films déposés .....	101
2.2 Influences des préparations de surface .....	104
2.2.1 Influence sur la formation des phases .....	105
2.2.2 Influence sur la répartition des espèces minoritaires .....	106
2.3 Courbes de transformation du siliciure pour un film mince de Ni(Pt).....	110
2.4 Etudes cinétiques de la croissance des siliciures riches en nickel.....	113
2.4.1 Procédure expérimentale .....	114
2.4.2 Description des résultats.....	114
2.4.3 Siliciures formés en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) déposée	122
2.5 L'introduction des dopants et leurs effets sur la formation du siliciure de Ni(Pt) .	123
2.5.1 Effet des doses de dopants sur la cinétique de siliciuration du Ni(Pt) .....	123
2.5.2 Effets des dopants sur le siliciure : morphologie et composition.....	127
<b>3 Intégration du siliciure dans un environnement tridimensionnel.....</b>	<b>132</b>
3.1 Tests paramétriques et mesures de résistances.....	132
3.2 Caractérisation de lignes de siliciures .....	134
3.2.1 Présentation des structures .....	134
3.2.2 Modélisation des contraintes .....	135
3.2.3 Procédure expérimentale .....	136
3.2.4 Evolution de la formation du siliciure en fonction de la zone à siliciurer .....	137
3.2.5 Analyse du siliciure formé sur des lignes.....	138
3.3 Discussion .....	140
<b>4 Conclusion.....</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>142</b>

---

<b>Chapitre IV .....</b>	<b>147</b>
<b>1 Contexte de l'étude.....</b>	<b>151</b>
<b>2 Etat de l'art des phénomènes marginaux impactant la viabilité des transistors CMOS.....</b>	<b>153</b>
2.1 Les premiers axes de recherche sur la migration anormale du nickel.....	153
2.2 Instabilités thermiques d'un film de NiSi et migration anormale du nickel	155
<b>3 Etudes statistiques des paramètres influents sur la migration du nickel à basse température dans un environnement CMOS .....</b>	<b>156</b>
3.1 Effet dimensionnel : réduction des dimensions des zones à siliciurer .....	157
3.2 Dopants : variation de la dose de phosphore.....	158
3.3 Effet des préparations de surface .....	161
3.4 Influence de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) .....	163
3.5 La température du RTA1 .....	164
3.6 Discussion .....	165
<b>4 Analyses structurales et morphologiques de la migration anormale du nickel dans le silicium.....</b>	<b>168</b>
4.1 Techniques d'observation des défauts.....	169
4.2 Caractérisation du nickel migrant sous les espaceurs .....	170
<b>5 Evolution du siliciure en fonction du budget thermique appliqué .....</b>	<b>178</b>
5.1 Observations de la zone active siliciurée après RTA1 .....	178
5.2 Observations de la zone active siliciurée après RTA2 .....	179
5.3 Conclusion.....	180
<b>6 Discussion .....</b>	<b>181</b>
6.1 La formation du NiSi <sub>2</sub> .....	181
6.2 La formation du NiSi.....	183
<b>7 Conclusion.....</b>	<b>185</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>187</b>
 <b>Conclusion générale.....</b>	 <b>189</b>
<b>Liste des publications personnelles.....</b>	<b>193</b>

# Introduction générale

Les circuits intégrés issus de la microélectronique sont aujourd'hui présents dans tous les domaines de notre quotidien. Les composants élémentaires de ces circuits sont les transistors. Les circuits intégrés sont de plus en plus petits, de plus en plus performants et de plus en plus complexes pour des coûts de fabrication toujours plus faibles. Ainsi, la miniaturisation des transistors couplée à l'utilisation de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication, amènent de nouveaux défis d'intégration. En particulier, les siliciures ont toujours été utilisés pour réduire les résistances de contact entre les transistors et les premiers niveaux d'interconnexion métalliques.

Depuis le nœud technologique 65nm, le siliciure de nickel allié à un faible pourcentage de platine est préféré par la majorité des industriels de la microélectronique pour améliorer les performances des transistors. Néanmoins, son intégration dans un environnement tridimensionnel réduit peut générer des difficultés à contrôler ses réactions de formation et se traduire par une migration anormale du nickel court-circuitant le transistor, impactant les rendements de fabrication.

Le contrôle de la formation et de la stabilité des siliciures sont l'une des priorités pour les industriels de la microélectronique. Au delà de la résolution de ce problème difficilement décelable après la formation du siliciure, l'objectif de cette thèse est d'améliorer notre compréhension de ce phénomène physique apparaissant de manière aléatoire à l'échelle d'un circuit intégré pour chaque nouvelle réduction des dimensions des zones à siliciurer.

De nombreuses études fondamentales et appliquées sur la formation du siliciure de nickel sont parues dans la littérature. La formation de couches de siliciure du système Ni/Si pour des gammes d'épaisseurs de film de nickel déposées et de température de recuit assez larges y ont été décrites. Le premier chapitre présente les principaux résultats de ces différentes études ainsi que les aspects fondamentaux des réactions à l'état solide en jeu dans la formation des couches de siliciure.

Afin de caractériser au mieux les différents siliciures, il est nécessaire de connaître les outils de caractérisation, leurs modes de fonctionnement, leurs forces et leurs limites. Le deuxième chapitre présente les différentes techniques d'analyses employées pour étudier les siliciures de Ni(Pt) en couche mince et dans un environnement tridimensionnel, mais aussi le moyen de détection et d'analyse statistique des défauts suite à la migration anormale du nickel.

Dans le troisième chapitre, les mécanismes de formation du siliciure de Ni(Pt) sont étudiés pour des conditions compatibles avec la fabrication des transistors. Le siliciure est caractérisé étape par étape afin de décorrélérer les effets croisés. Une attention plus particulière a été portée aux préparations de surface avant le dépôt métallique, aux cinétiques de la première phase se formant ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) ainsi qu'à l'influence des dopants sur la formation des siliciures. L'impact de l'environnement tridimensionnel est ensuite analysé permettant de compléter ces études sur les réactions à l'état solide du siliciure de Ni(Pt) avant d'appréhender le cas complexe de son intégration dans les circuits intégrés.

Le quatrième chapitre aborde tout d'abord la détection et l'observation de la migration anormale du nickel au sein des transistors. Des études statistiques ont été réalisées afin de corréler l'apparition de ce phénomène aux différents paramètres de formation du siliciure comme les dopants, les préparations de surface ou encore l'épaisseur du film de Ni(Pt) déposé. Pour des conditions favorisant leur formation, ces défauts ont été caractérisés précisément à l'aide d'analyses par microscope électronique à transmission, outil particulièrement performant pour de telles analyses. Enfin, de l'ensemble des résultats statistiques et des caractérisations réalisées, un scénario de formation des défauts du siliciure est proposé.



# **Chapitre I :**

## **Formation du siliciure de nickel en couche mince pour les transistors CMOS**

---

Ce premier chapitre présente le contexte dans lequel ces travaux de thèse ont été réalisés. Les utilisations et les modes de fonctionnement des transistors CMOS (Métal/Oxyde/Semi-conducteur complémentaires) sont tout d'abord introduits. Le module de siliciuration est décrit et plus particulièrement l'intérêt du siliciure de nickel utilisé depuis le nœud technologique 65 nm. Les mécanismes fondamentaux des réactions à l'état solide responsables de la formation du siliciure sont ensuite abordés. Un état de l'art sur le siliciure de nickel synthétise les résultats et conclusions des études parues sur les aspects fondamentaux de la siliciuration du nickel sur films massifs. Les études plus récentes pour des conditions de siliciuration industrielles (sur films minces) sont également présentées et permettent d'introduire la problématique de l'intégration du siliciure de nickel dans un environnement CMOS. On détaillera alors les conditions de formation de la phase  $\text{NiSi}_2$ , de la stabilité morphologique de la phase  $\text{NiSi}$  et de la diffusion du nickel dans le silicium et les siliciures.

---



<b>Chapitre I .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Le transistor CMOS .....</b>	<b>7</b>
1.1 Historique.....	7
1.2 Applications .....	7
1.3 Principe de fonctionnement du transistor MOS.....	8
1.4 But de la siliciuration .....	9
<b>2 Historique de l'utilisation des siliciures en microélectronique .....</b>	<b>12</b>
<b>3 Le système nickel/silicium .....</b>	<b>13</b>
3.1 Le diagramme de phase du nickel-silicium .....	13
3.2 Structure cristalline des différentes phases du siliciure de nickel.....	14
<b>4 La formation des siliciures par réaction en phase solide et le cas des siliciures de nickel .....</b>	<b>16</b>
4.1 Mécanismes fondamentaux de germination et de diffusion .....	16
4.1.1 Rappel sur la germination .....	16
4.1.2 Rappel sur la diffusion .....	20
4.1.3 Croissance linéaire - parabolique.....	24
4.2 La formation du siliciure de nickel .....	28
4.2.1 Croissance des siliciures de nickel limitée par la germination .....	29
4.2.2 Films minces de siliciure de nickel et diffusion réactive.....	33
4.3 Facteurs influents sur la cinétique de formation des siliciures de nickel.....	35
4.3.1 Etudes cinétiques sur les différents siliciures de nickel.....	35
4.3.2 Rôles des joints de grains dans la croissance.....	37
4.3.3 Les dopants du substrat.....	37
4.3.4 Le cas des alliages nickel-métal.....	39
<b>5 Introduction du monosiliciure de nickel dans les circuits intégrés .....</b>	<b>42</b>
5.1 Eviter la formation de $\text{NiSi}_2$ .....	42
5.2 Les enjeux de la stabilité morphologique de la couche de $\text{NiSi}$ .....	44
5.3 Au delà de la formation de la phase $\text{NiSi}$ : contrôler et limiter la diffusion de nickel .....	45
5.3.1 La diffusion du nickel dans le silicium .....	45
5.3.2 Barrières à la diffusion du nickel .....	47
<b>6 Conclusion .....</b>	<b>47</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>49</b>

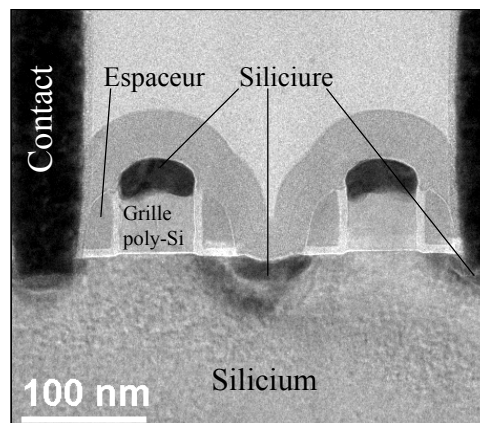


## 1 Le transistor CMOS

Le transistor CMOS tire son appellation de sa structure verticale MOS (Métal/Oxyde/Semi-conducteur) pour deux transistors côte à côte et « Complémentaires ». Il est aujourd'hui la brique élémentaire des circuits intégrés constituant la plupart des dispositifs microélectroniques.

### 1.1 Historique

Dès 1930, J.E. Lilienfeld, de l'université de Leipzig, déposait un brevet dans lequel il décrivait un élément assez proche du transistor MOS et qui aurait pu constituer le premier transistor de l'histoire. Il fallut cependant attendre le début des années 1960 pour voir apparaître les premiers dispositifs MOS puis CMOS industriels, dont le développement avait été rendu possible par les progrès enregistrés dans le domaine des transistors bipolaires, et en particulier la résolution des problèmes d'interface oxyde/semi-conducteur. Aujourd'hui, le transistor CMOS (Figure I.1) constitue, grâce à sa simplicité de fabrication et à ses dimensions réduites, l'élément fondamental des circuits intégrés numériques.



**Figure I.1 – Coupe par microscope électronique à transmission d'un transistor CMOS actuel. Les contacts sont placés au niveau des sources et/ou drains siliciurés. Les grilles sont également siliciurées.**

### 1.2 Applications

Le transistor CMOS est principalement utilisé dans deux types d'applications :

- Les applications à haute performance qui sont essentiellement destinées aux puces MPU (*Micro Processor Unit*) des ordinateurs de bureaux et des serveurs. La

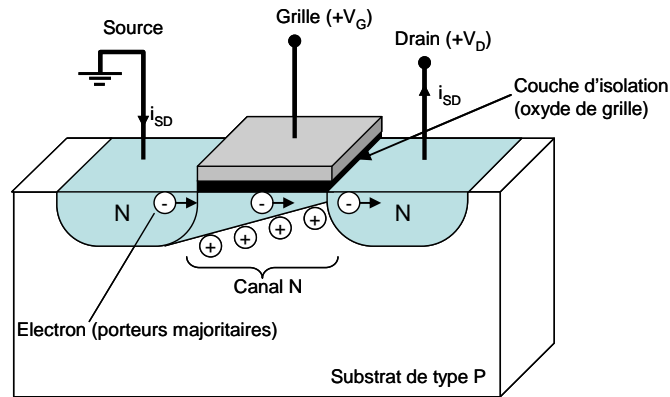
vitesse de calcul y est privilégiée entraînant une consommation électrique non négligeable que ce soit en fonctionnement ou en état de veille.

- Les applications à basse consommation comme les dispositifs portables (ordinateur, téléphone). Les dispositifs opérant à faible puissance (LOP – *Low Operating Power*) pour les applications mobiles nécessitant une vitesse de calcul relativement grande et des batteries de large capacité (ordinateurs portables par exemple) sont à distinguer des dispositifs à très faible puissance de veille (LSTP – *Low STandby Power*) ayant de plus faibles courants de fuite avec des performances moindres.

A l'heure actuelle, de nombreuses applications demandent de plus en plus de puissance avec des tailles réduites. Les systèmes d'exploitation et autres applications logicielles réclament de plus en plus de capacités de calcul. Il en résulte une course effrénée des industriels à l'augmentation de la puissance des dispositifs. Cette augmentation des performances induit une miniaturisation des composants enclins à de nouveaux défis technologiques.

### **1.3 Principe de fonctionnement du transistor MOS**

Le transistor MOS est un transistor dit "à effet de champ" constitué d'un substrat semiconducteur (Si, Ge, GaAs...) recouvert d'une couche d'oxyde sur laquelle est déposée l'électrode de grille. Par le biais d'une différence de potentiel appliquée entre grille et substrat, est créé, dans le semiconducteur, un champ électrique qui a pour effet de repousser les porteurs majoritaires loin de l'interface oxyde-semiconducteur et d'y laisser diffuser des porteurs minoritaires venus de deux îlots de type complémentaire au substrat, la source et le drain. Ceux-ci forment une couche de charges mobiles appelée canal. Ces charges sont susceptibles de transiter entre le drain et la source situés aux extrémités du canal (Figure I.2).



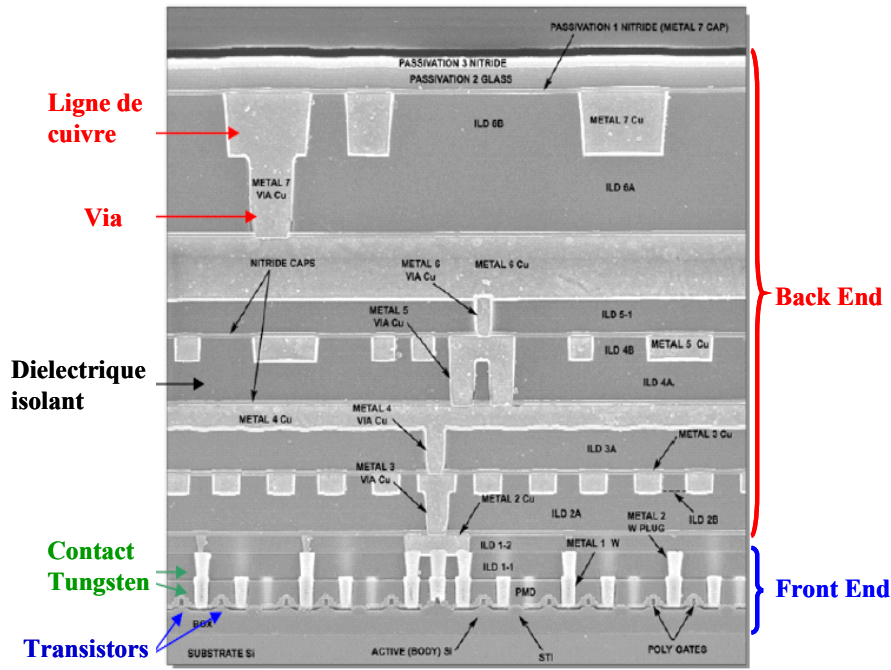
**Figure I.2 – Schéma de principe de transport des charges dans le transistor. Le transistor est dit en mode passant.**

Cette figure illustre la situation spécifique où la partie supérieure du canal est « inversée » par un potentiel de grille ( $V_G$ , positif dans notre cas) assez grand. Les électrons libres sont attirés et les trous sont rejetés de la partie supérieure du canal se changeant temporairement en un semi-conducteur de type n. Dans ces conditions, un courant ( $I_{SD}$ ) transite de la source au drain.

Le siliciure est formé au niveau de la grille et des sources/drains permettant d'améliorer le transport des électrons du transistor aux niveaux métalliques supérieurs.

#### 1.4 But de la siliciuration

La Figure I.3 présente un circuit intégré terminé où apparaissent les transistors (*Front-end*) et les différents niveaux métalliques (*Back-end*). Après la création du transistor, des contacts en tungstène sont formés sur certaines grilles et/ou sources/drains des transistors. A la suite de ces premières connections, plusieurs niveaux métalliques superposables sont réalisés. Ils sont reliés entre eux par des interconnexions métalliques au travers de diélectriques.



**Figure I.3 – Coupe transversale d'un circuit intégré complet des transistors CMOS au dernier niveau métallique (*Front end* et *Back end*).**

L'amélioration des performances des circuits intégrés nécessite à la fois une diminution de la taille caractéristique des dispositifs et une augmentation de la densité d'intégration. Pour chaque nouvelle réduction des dimensions de la taille des transistors, la complexité de conception des circuits intégrés augmente : le nombre d'interconnexions doit considérablement augmenter pour permettre de connecter un nombre de transistors toujours croissant.

Le problème, lié à cette réduction d'échelle, est de conserver un bon rapport entre la performance et la puissance consommée par le transistor. Parmi les caractéristiques du dispositif MOS, la constante de temps  $\tau$  est un paramètre très important car il correspond au temps de réponse des circuits. On la définit par :

$$\tau = R * C \quad (\text{I.1})$$

où  $R$  est la résistance effective totale,

et  $C$  est la capacité de la grille et des interconnexions.

La Figure I.4 représente schématiquement les résistances en série effectives dans un transistor. La résistance  $R$  est représentée en fonction des différentes résistances ayant un impact sur les performances du transistor :

$$R = R_C + R_{diff} + R_{int} \quad (\text{I.2})$$



avec  $R_C$  représentant la résistance de l'interface siliciure (ou métal) /silicium,  
 $R_{diff}$  est la résistance entre la zone contactée et l'espaceur,  
 et  $R_{int}$  pour la résistance intérieure des régions des sources et drains.

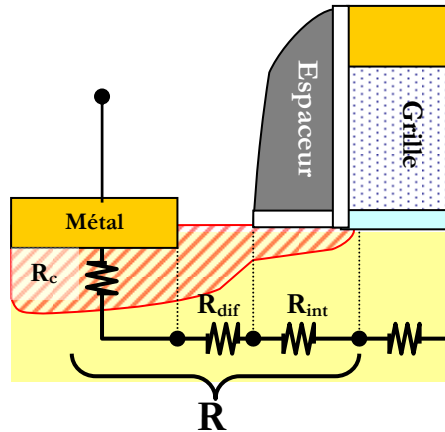


Figure I.4 – Représentation schématique d'un transistor MOS présentant les différentes composantes des résistances.

Plus la constante  $\tau$  est élevée, plus le temps de réaction du dispositif est lent. Lors de la réduction d'échelle des profondeurs de jonction et de longueur de grille, la résistance effective totale devient un facteur clé car elle augmente considérablement. Pour pallier à ce problème, un siliciure, composé thermodynamiquement stable alliant métal et silicium, est introduit réduisant ainsi la résistance ( $R_C$ ) des zones contactées (les sources/drains en silicium et/ou la grille en polysilicium).

Le siliciure est formé par le procédé SALICIDE (« *Self-Aligned Silicide* ») qui permet de siliciurer simultanément les sources/drains et les grilles sans étape additionnelle de lithographie [Lau82]. Le principe de la siliciuration réside dans la métallisation de la grille et des extensions (sources et drains) par réactions chimiques, sous un budget thermique conséquent, du silicium et du métal. Après la formation du siliciure, le métal (en excès) est retiré par retrait sélectif chimique des zones où il n'a pas réagi.

D'un point de vue de l'intégration, Fornara a montré que l'utilisation du siliciure permet une diminution du nombre global de contact du fait de la faible résistivité des zones à siliciurer [Fornara96].

## 2 Historique de l'utilisation des siliciures en microélectronique

Dans les applications CMOS, outre le choix des siliciures pour leur faible résistivité électrique (entre 15 et 150  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), leurs propriétés de passivation ainsi que leur stabilité thermodynamique vis-à-vis de l'oxydation ont favorisé un bon contact ohmique. C'est dans les années 1970 que l'introduction des premiers siliciures dans les dispositifs a vu le jour. Une littérature très riche sur les propriétés des siliciures se justifie par le fait qu'une vaste gamme de siliciures de métaux a été évaluée :  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ... ainsi que le siliciure de titane ( $\text{TiSi}_2$ ), qui permet de former le siliciure sur des grilles jusqu'à 0,20  $\mu\text{m}$ . La transformation polymorphique de  $\text{TiSi}_2$ -C49 (forte résistivité) en  $\text{TiSi}_2$ -C54 (faible résistivité) est limitée par la germination. Il faut au moins deux grains de la phase C49 pour former un grain de C54, la germination se faisant aux joints de grains. Ce mécanisme devient problématique avec la réduction de zones à siliciurer [Gambino98].

Il a donc fallu introduire le siliciure de cobalt  $\text{CoSi}_2$  pour les technologies CMOS 0,25  $\mu\text{m}$  et au delà [Maex93]. Il a été choisi pour sa très faible résistivité et ses faibles contraintes de formation. Lors de la réduction des longueurs de grilles, des profondeurs de jonctions et des épaisseurs de siliciures, la siliciuration au cobalt perd de son intérêt à cause des problèmes d'augmentation de résistance dans les lignes étroites, de réduction de la consommation de silicium sur les substrats SOI (*Silicon-On-Insulator*) et de l'introduction des substrats SiGe.

Le siliciure de nickel bien que connu de longue date [Tu75, Olowolafe76, d'Heurle84] n'a été retenu que depuis le nœud 65 nm et intégré en production à ce stade.

**Tableau I.1 – Récapitulatif des différents siliciures utilisés en fonction des nœuds technologiques et de leurs limitations.**

<b>Nœud techno.</b>	<b>Principal Siliciure utilisé</b>	<b>Limitations</b>
1 $\mu$ m	MoSi <sub>2</sub> , WSi <sub>2</sub>	Résistivité trop élevée. Utilisés uniquement pour la siliciuration des grilles.
0,25 $\mu$ m	C54-TiSi <sub>2</sub>	L'espèce diffusante est le silicium : détérioration du substrat. Plage de température réduite pour les petites dimensions.
0,18 $\mu$ m	CoSi <sub>2</sub>	Consommation excessive de silicium. Augmentation de la résistance pour les petites dimensions.
65nm	NiSi	Dégradation à haute température

Le siliciure de nickel apparaît comme le meilleur candidat au remplacement du CoSi<sub>2</sub>. Par comparaison avec le siliciure de cobalt, le siliciure de nickel permet, de réduire le budget thermique appliqué nécessaire à sa formation, de diminuer la résistivité du film tout en diminuant la consommation de silicium, d'être formé par diffusion de nickel (et non de silicium) et enfin de former une phase faiblement résistive sur les substrats SiGe.

Les prochaines générations de siliciures vont conserver l'utilisation du siliciure de nickel pour de nombreuses architectures [Aime07] [Bernard08]. L'addition de métaux comme le platine permet d'améliorer la stabilité thermique de la phase faiblement résistive NiSi [Mangelinck99] mais également de siliciurer les zones actives aux dimensions les plus réduites [Ohuchi08].

### **3 Le système nickel/silicium**

#### **3.1 Le diagramme de phase du nickel-silicium**

Il existe différentes phases, alliant métal et silicium, qui sont stables d'un point de vue thermodynamique. Le diagramme de phase du système Ni/Si est plus complexe que celui du système Co/Si. Alors que trois phases CoSi sont thermodynamiquement stables à température ambiante (Co<sub>2</sub>Si, CoSi et CoSi<sub>2</sub>), il existe onze phases dans le diagramme Ni/Si dont six stables à température ambiante

( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  ou  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ) [Nash87] présentées dans la Figure I.5.

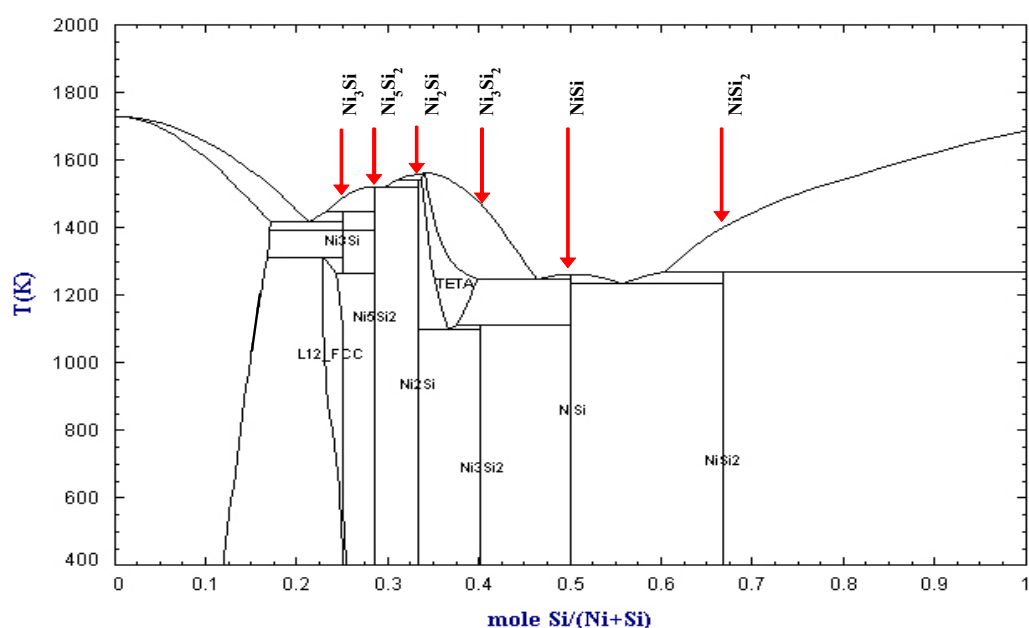


Figure I.5 – Diagramme des phases à l'équilibre thermodynamique du système Ni/Si [Nash87].

Le nombre de phases stables thermodynamiquement augmente la complexité de la séquence de formation des phases : pour une gamme de températures réduite (de l'ordre d'une dizaine de degrés Celsius), plusieurs phases riches en nickel peuvent se former et croître en compétition.

### 3.2 Structure cristalline des différentes phases du siliciure de nickel

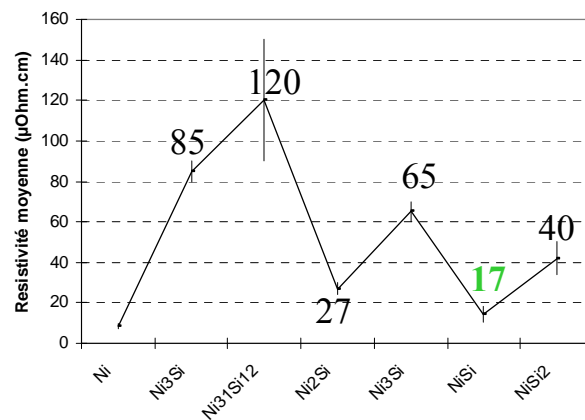
Toutes les données rapportées dans le Tableau I.3 ont été extraites ou calculées à partir des paramètres du réseau cristallin référencées dans les fiches [JCPDS]. Ces données font références à des études sur des films épais ou poudre de siliciure de nickel.

**Tableau I.2 - Structures cristallographique des phases du système Ni/Si.**

Phase	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	(épaisseur siliciure)/(épaisseur Ni déposée)
Ni	Cubique	Fm3m	3,5238	8,91	-
Ni <sub>3</sub> Si	Cubique	Pm3m	3,5056	7,87	1,31
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	Hexagonal	p3 <sub>2</sub> 1	6,671/12,288	7,56	1,4
Ni <sub>2</sub> Si	Ortho.	Pnma	7,39/9,9/7,03	7,51	1,47
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Ortho.	Cmc21	12,29/10,805/6,924	6,71	1,75
NiSi	Ortho.	Pnma	5,233/3,258/5,659	5,97	2,2
NiSi <sub>2</sub>	Cubique	Fm3m	5,416	4,8	3,61
Si	Cubique	Fd-3m	5,4309	2,33	-

Dans le cas de films minces, des variations significatives de ces paramètres dues à la présence non négligeable de défauts, d'impuretés et de contraintes locales importantes sont caractérisables [Detavernier03]. Rabadanov et al. présentent les paramètres cristallins pour la phase NiSi à partir d'études sur un monocristal ( $a=5,1752$  Å ;  $b=3,321$  Å ;  $c=5,6094$  Å) et donc exempt des contraintes locales [Rabadanov02]. De plus, la densité massique du siliciure déposé en film mince est potentiellement plus faible car elle peut être dépendante de la microstructure du film de nickel initialement déposé et de la qualité de la surface avant dépôt.

Bien que de nombreuses phases existent, seule la phase NiSi est souhaitée pour améliorer le contact entre le transistor CMOS et le premier niveau métallique. La Figure I.6 ci-dessus présente les différentes résistivités des siliciures de nickel.

**Figure I.6 - Résistivité moyenne des différents siliciures de nickel [Lavoie04].**

La phase présentant la plus faible résistivité est le monosiliciure (NiSi) pour une consommation de silicium faible par rapport aux précédents siliciures utilisés dans la microélectronique (Tableau I.3).

**Tableau I.3 - Consommation de silicium pour les siliciures de Ti, Co et Ni à faible résistivité [Chen04].**

Siliciure	TiSi <sub>2</sub> -C54	CoSi <sub>2</sub>	NiSi
Si consommé par unité de métal (nm)	2,3	3,6	1,8
Résistivité en couche mince ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	13-20	14-20	14-20
Température de formation (°C)	600-700	600-700	400-500

## 4 La formation des siliciures par réaction en phase solide et le cas des siliciures de nickel

Le monosiliciure de nickel est formé par diffusion réactive du nickel avec le silicium. Les trois grandes étapes de formation de la phase NiSi sont les suivantes :

- 1) La germination,
- 2) La croissance latérale des germes jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme,
- 3) La croissance normale de la phase par diffusion réactive.

Afin de mieux appréhender ces étapes il est nécessaire de connaître les mécanismes fondamentaux mis en jeu lors de la formation de la phase NiSi.

### 4.1 Mécanismes fondamentaux de germination et de diffusion

#### 4.1.1 Rappel sur la germination

La germination est la première étape d'une transformation de phase. Dans un système en équilibre métastable<sup>1</sup> des modifications de la composition, et de l'arrangement atomique se produisent constamment. Les régions où ces modifications se produisent sont de faible étendue, leurs existences sont courtes, elles disparaissent

---

<sup>1</sup> La **métastabilité** est la capacité pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. La transformation menant à l'état stable est relativement lente, voire infiniment lente. Si on représente un système physico-chimique par son énergie potentielle, un état métastable sera caractérisé par un état qui correspond à un minimum local d'énergie. Pour que le système puisse atteindre l'état du minimum absolu de l'énergie correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique, il faut lui fournir une quantité d'énergie appelée énergie d'activation

et sont remplacées par d'autres à d'autres endroits : elles sont appelées embryons. Les embryons qui ont une taille suffisante, la structure et la concentration convenables deviendront les germes de la nouvelle phase, les autres disparaîtront.

Deux types de germination appelés germination homogène et germination hétérogène existent :

- la germination homogène se fait de manière aléatoire dans le système qui va subir la transformation. Ceci n'est possible que si le système est chimiquement homogène et exempt de défauts.
- En réalité les solides contiennent des imperfections (précipités d'impuretés insolubles, défauts linéaires et de surface...). Ces défauts sont des sites préférentiels de germination. C'est la germination hétérogène.

Des modèles énergétiques permettent de décrire la formation de germes tridimensionnels lors des transformations en phase solide. Voici les modèles dans un cas « simple » de germination homogène puis pour des cas de germination hétérogène.

**- Cas de la germination homogène sans changement de composition des phases :**

La création de germes d'une nouvelle phase  $\alpha$  va dépendre de la variation d'énergie libre du système. Elle implique l'apparition d'une surface délimitant un certain volume de la phase stable en formation. La diminution de l'énergie libre totale ( $\Delta G$ ) du système considéré permet la formation de germes. Différentes énergies vont entrer en compétition dans la variation d'énergie libre totale :

- Gain en énergie libre volumique dû à la création d'un volume  $V$  de la phase  $\alpha$ . Ce volume présente une énergie  $-V \Delta G_v$  où  $\Delta G_v$  représente l'énergie libre par unité de volume.
- Présence d'une énergie de déformation : Il y a variation du volume spécifique. Il est donc nécessaire de tenir compte des contraintes exercées par la phase mère dans l'expression de la variation d'énergie libre accompagnant la formation de l'embryon. Cette énergie mécanique par unité de volume  $\Delta G_s$  accroît l'énergie critique de germination de  $+ V \Delta G_s$ .

- Création de nouvelles interfaces d'aire  $A$  se traduit par une augmentation de l'énergie libre de  $A\gamma$  où  $\gamma$  est l'énergie interfaciale.

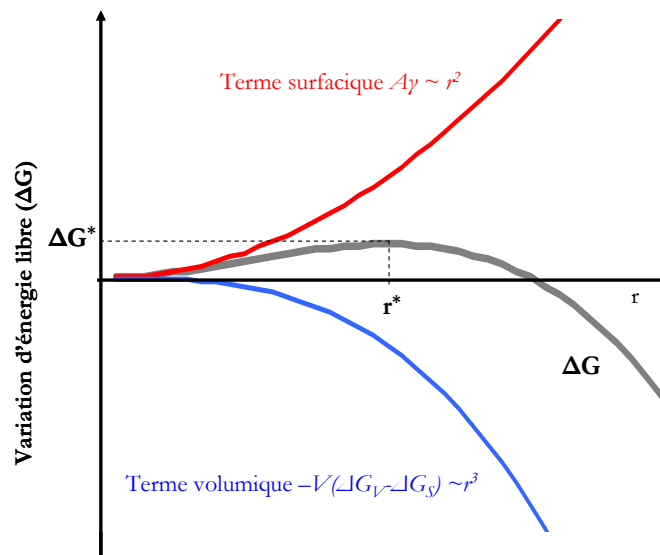
La variation d'énergie libre totale s'écrit donc

$$\Delta G = -V\Delta G_v + V\Delta G_s + A\gamma \quad (\text{I.3})$$

A l'intérieur de la phase mère, il se forme un regroupement d'atomes appelé embryon ayant la structure de la phase  $\alpha$  et que nous estimons sphérique si l'énergie interfaciale  $\gamma$  est isotrope. Dans ces conditions la variation d'énergie libre qui accompagne la formation d'un embryon de rayon  $r$  s'écrit :

$$\Delta G = (4\pi r^3/3)(\Delta G_s - \Delta G_v) + 4\pi r^2\gamma \quad (\text{I.4})$$

Une représentation schématique de l'évolution de  $\Delta G$  en fonction de  $r$  est présentée en Figure I.7.



**Figure I.7 - Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène. Les contributions de surface et de volume sont également représentées.**

$\Delta G^*(r^*)$  représente la valeur maximale de la variation d'enthalpie.

La variation de l'énergie libre atteint une valeur maximale  $\Delta G^*(r^*)$  telle que :



$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0, \text{ soit } r^* = 2\gamma/(\Delta G_v - \Delta G_s) \quad (\text{I.5})$$

$$\text{et } \Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (\text{I.6})$$

Le rapport  $\gamma^3/(\Delta G_v - \Delta G_s)^2$  est déterminant : pour qu'une phase puisse germer, il est nécessaire de franchir la barrière d'énergie libre maximale  $\Delta G^*$ .

L'embryon de rayon  $r^*$  est appelé embryon de taille critique. Tout augmentation de taille à partir de  $r^*$  diminue l'énergie libre totale du système dans lequel se trouve l'embryon. Il aura donc tendance à se développer, et ce sera alors la croissance de la nouvelle phase qui débutera.

Ces mécanismes de formation des germes permettent d'expliquer l'absence de formation de phases (dont la barrière d'énergie libre est plus ou moins importante) prévues dans le diagramme de phase du matériau [d'Heurle86].

#### - Cas de la germination hétérogène :

La germination dans les solides est quasiment toujours hétérogène. Les sites préférentiels de germination sont des défauts hors équilibre comme les joints de grains, les dislocations, les surfaces de particules étrangères et tout ce qui permet d'augmenter l'énergie libre du matériau. Si la création d'un germe résulte de la destruction d'un défaut, une certaine énergie libre de défauts ( $\Delta G_d$ ) sera libérée et ainsi va réduire l'énergie d'activation à la germination.

L'expression de la variation d'énergie libre totale pour un système hétérogène  $\Delta G_{het}$  est alors :

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \quad (\text{I.7})$$

Porter et al. montrent que l'énergie critique de germination hétérogène est plus faible que l'énergie critique de formation homogène [Porter92].

$$\Delta G^*_{hétérogène} < \Delta G^*_{homogène} \quad (\text{I.8})$$

Par exemple aux joints de grain on peut montrer que l'énergie critique de germination est d'autant plus faible que l'énergie superficielle du joint est grande [Porter92].

Pour une dislocation, la distorsion du réseau produite peut favoriser la germination pour plusieurs raisons :

L'effet principal d'une dislocation dans un réseau est de réduire l'énergie mécanique  $\Delta G_s$  en réduisant les contraintes globales du germe formé. De plus, la dislocation peut être le lieu d'une ségrégation qui tend à modifier la composition locale de la phase mère en l'approchant de la composition du précipité. La présence de dislocations peut aussi favoriser la croissance de l'embryon – germe de taille inférieure au rayon critique – en lui fournissant un chemin préférentiel de croissance avec une énergie d'activation plus faible.

Les dislocations ne permettent pas de réduire l'énergie d'interface. Ceci signifie que la phase venant de germer, dont la croissance se fait le long des dislocations, requiert de forte similitude dans ses paramètres de maille avec le réseau du substrat afin qu'une interface de croissance du précipité se forme.

#### 4.1.2 Rappel sur la diffusion

##### 4.1.2.1 Introduction à la loi de Fick

Il y a deux principaux mécanismes de diffusion d'atomes à travers un solide qui sont préférentiellement mis en jeu suivant le site occupé par les atomes considérés. Les atomes en substitution diffusent préférentiellement par un mécanisme lacunaire, les atomes migrent par l'intermédiaire de sites vacants (ou lacunes). Les plus petits atomes présents dans les interstices de la maille cristalline doivent migrer d'un site interstitiel à un autre.

La diffusion est un phénomène de transfert atomique activé thermiquement qui, dans un solide, correspond à une succession de déplacements d'atomes. La migration de ces atomes est due à un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique, électrique, mécanique ou thermique. Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

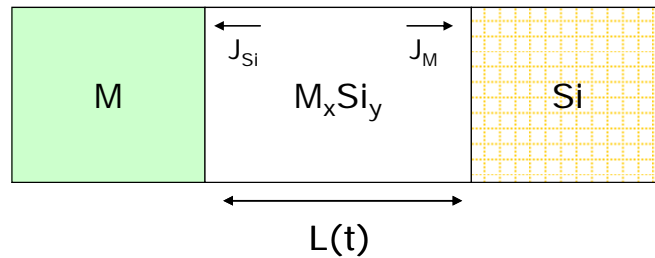
Pour qu'un atome se déplace il faut qu'il ait une énergie suffisante pour changer de site. Un atome situé sur un site stable vibre autour de sa position d'équilibre avec une fréquence  $\nu_0$  (fréquence de Debye), l'amplitude de ces vibrations est fonction de

la température ( $kT$ ). Si la température est suffisante, l'atome aura alors une amplitude suffisante pour franchir la barrière d'énergie  $G_m$  (cette valeur représente l'enthalpie libre de migration d'un atome ou d'une lacune). La probabilité de franchissement de la barrière ( $P_{Gm}$ ) est donc proportionnelle à :

$$P_{Gm} = \exp(-G_m/kT) \quad (\text{I.9})$$

La diffusion se fait aléatoirement, sans flux de matière, pour une concentration d'atomes ou de lacunes homogènes dans le solide. Si les concentrations sont inhomogènes dans le solide, il existe alors un gradient de concentration qui entraîne un flux de matière. Cette diffusion décrite par la loi de Fick (1855) n'est cependant utilisable que lorsque le flux de matière est proportionnel au gradient de la concentration.

Considérons un système constitué par une phase intermédiaire ( $M_xSi_y$ ) en croissance entre un métal M et du silicium (Si) schématisé par la Figure I.8. Faisons l'hypothèse que cette phase puisse croître par diffusions du métal et du silicium dans le siliciure. L'épaisseur de la phase  $M_xSi_y$  à un instant donné de la réaction est noté  $L(t)$ .



**Figure I.8 - Schéma de croissance de la phase  $M_xSi_y$  d'épaisseur  $L(t)$  par réaction à l'état solide entre le métal (M) et le silicium (Si).**

Pour une diffusion unidirectionnelle, en présence d'un gradient de concentration  $\partial c / \partial x$ , l'expression de la loi de Fick est la suivante :

$$J_M = -D_M \frac{dc}{dx} \quad (\text{I.10})$$

où  $J_M$  et  $D_M$  représentent respectivement le flux et le coefficient de diffusion des atomes M dans la phase  $M_xSi_y$ .

$c$  est la concentration des atomes M dans la phase  $M_xSi_y$ .

La variation du coefficient de diffusion  $D_M$  peut suivre la loi d'Arrhenius lorsqu'un mécanisme de diffusion est majoritaire pour une gamme de température déterminée :

$$D_M = D_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{I.11})$$

où  $D_0$  est le facteur pré-exponentiel représentant la variation d'entropie liée à la fois à la formation des défauts et la migration des atomes,

et  $E_a$  est à l'énergie d'activation correspondant à la somme de la barrière énergétique de la migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts.

Ces termes sont des coefficients caractéristiques du mécanisme de diffusion.

La loi de Fick n'est basée que sur la proportionnalité entre le flux d'atomes et le gradient de concentration. Dans la plupart des cas la diffusion est bien liée au gradient de concentration. Cependant, il existe des cas où cette relation n'est plus vérifiée. C'est pourquoi il est plus adapté d'exprimer la force motrice de diffusion en fonction des potentiels chimiques. Pour décrire le mouvement des atomes dans un couple de diffusion, le formalisme qui prend en compte les potentiels chimiques de ses constituants comme l'équation de Nernst-Einstein doit alors être utilisé.

#### 4.1.2.2 Le formalisme de Nernst-Einstein

L'équation de diffusion appropriée pour analyser une réaction dont la force motrice est un gradient de potentiel chimique est l'équation de Nernst-Einstein [d'Heurle86]. Contrairement à la première loi de Fick, elle inclut explicitement les termes thermodynamiques :

$$J_i = -X_i c \frac{D}{k_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (\text{I.12})$$

avec,

- $J_i$  est le flux d'atomes  $i$  traversant la phase.
- $X_i$  représente la fraction atomique du constituant  $i$  dans la phase (par exemple 2/3 pour le M dans  $M_2Si$ ).
- $k_B$  est la constante de Boltzmann.
- $c$  correspond au nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase.
- $D_i$  est le coefficient de diffusion du constituant  $i$  dans la phase.

- $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$  est le gradient de potentiel chimique dans la phase.

En admettant que le gradient du potentiel chimique à travers la phase  $\alpha$  considérée est constant, celui ci peut s'écrire :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\Delta G_\alpha^f}{L} \quad (\text{I.13})$$

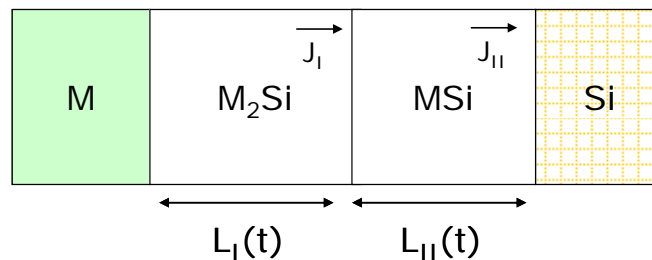
où  $\Delta G_\alpha^f$  est l'enthalpie libre de formation de la phase  $\alpha$  et  $L$  son épaisseur.

La diffusion s'arrête lorsque les potentiels chimiques de tous les atomes du système considéré sont au même niveau et le système est à l'équilibre.

#### 4.1.2.3 La croissance simultanée de deux phases ou plus

Dans les systèmes macroscopiques, il est fréquent d'avoir la formation de plusieurs phases simultanément. Généralement toutes les phases présentes dans le diagramme d'équilibre par réaction entre deux éléments massifs sont retrouvées. Dans le cas des films minces, la croissance des phases est généralement séquentielle. Cependant, dans certain cas, il peut y avoir une croissance simultanée de plusieurs phases [Gas93] dont la cinétique est plus complexe à décrire.

Soit deux phases en équilibre  $M_2Si$  et  $MSi$ . Le métal est supposé être l'espèce diffusante ( $J_M \gg J_{Si}$ ). Dans ce cas, les réactions vont se produire aux deux interfaces  $M_2Si/MSi$  et  $MSi/Si$  (Figure I.9).



**Figure I.9 - Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases  $M_2Si$  et  $MSi$  par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium.**

La croissance de la phase  $M_2Si$  a lieu à l'interface  $M_2Si/MSi$  suivant l'équation de réaction :



La croissance de la phase MSi a lieu à deux interfaces :

- A l'interface  $M_2Si/MSi$  :



Cette réaction libère un atome M qui traverse la phase MSi pour réagir avec le Si, cette réaction a lieu à la deuxième interface MSi/Si.

- A l'interface MSi/Si :



Les variations d'épaisseurs des composés  $M_2Si$  ( $L_I$ ) et MSi ( $L_{II}$ ) sont reliées aux flux de diffusion du métal dans les phases  $M_2Si$  ( $J_I$ ) et MSi ( $J_{II}$ ) par les relations :

$$\frac{dL_I}{dt} = J_I - J_{II} \text{ et } \frac{dL_{II}}{dt} = 2J_{II} - J_I \quad (I.17)$$

Ce système d'équations montre le couplage qui existe entre les taux de croissance des différentes phases. Les flux  $J_I$  et  $J_{II}$  peuvent être contrôlés par plusieurs processus liés aux réactions d'interfaces ou de diffusion.

#### 4.1.3 Croissance linéaire - parabolique

Au commencement d'une réaction, la croissance est limitée par la réaction à l'interface. L'épaisseur de la phase en croissance est linéaire avec le temps. Avec l'augmentation de l'épaisseur, la distance que les atomes ont à parcourir pour atteindre l'interface où a lieu la réaction est de plus en plus importante. Ce n'est alors plus la réactivité interfaciale mais par le nombre d'atomes (ou flux) qui atteignent cette interface qui limite la croissance de la phase. L'épaisseur de la phase suit alors une loi en racine du temps caractéristique d'un phénomène limité par la diffusion. C'est la croissance « linéaire-parabolique ».

Cette loi a été formalisée par Evans [Evans24] en 1924 puis observée par Deal et Grove [Deal65] en 1965 dans le cas de l'oxydation du silicium. Elle combine les deux phénomènes qui régissent la croissance : la réaction à l'interface et la diffusion.

#### 4.1.3.1 Contrôle par la réaction à l'interface : Croissance linéaire

Au début de la réaction, l'épaisseur  $L(t)$  de phase  $M_xSi_y$  est faible. Les deux interfaces de la phase  $M_xSi_y$  sont alimentées respectivement par les flux d'atomes du métal et du silicium. La formation du siliciure ne dépend alors que de la capacité de l'interface à former le composé. L'épaisseur formée  $L$  est linéaire avec le temps  $t$  :

$$L(t) = K_r \cdot t \quad (I.18)$$

où  $K_r$  représente le taux de réaction à l'interface en cm/s.

D'après l'expression de la loi de croissance linéaire-parabolique exprimée par Evans, dans le cas où l'épaisseur de la phase considérée est inférieure à une épaisseur critique (définie dans l'équation I.23),  $L(t)$  s'écrit :

$$L(t) = - \underbrace{\frac{\Omega x_M c v_M}{k_B T} \Delta \mu^M}_{K_r} \cdot t \quad (I.19)$$

avec

- $\Omega$  est le volume du composé formé par atome d'espèce mobile ( $\Omega = \frac{1}{x} \Omega_{M_xSi_y}$  et  $\Omega_{M_xSi_y}$  est le volume occupé par une molécule).
- $c$  est le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase  $M_xSi_y$ .
- $v_M$  est la vitesse de réaction interfaciale.
- $\Delta \mu^M$  correspond à la différence du potentiel chimique de M aux deux interfaces de phase  $M_xSi_y$ .

#### 4.1.3.2 Contrôle par la diffusion : croissance parabolique

L'épaisseur du siliciure  $M_xSi_y$  augmentant, la distance à parcourir par les atomes pour atteindre l'interface opposée ne va plus devenir négligeable. La réaction n'est alors plus limitée par la réactivité à l'interface, mais par le nombre d'atomes qui

arrivent à cette interface par unité de temps. Ce sont ainsi les phénomènes de diffusion des atomes M dans la phase  $M_xSi_y$  qui vont limiter le processus. L'expression de l'épaisseur en fonction du temps est alors :

$$L^2(t) = -\frac{2\Omega x_M c D_M}{k_B T} \Delta\mu^M \cdot t = K_d \cdot t \quad (I.20)$$

avec

- $D_M$  le coefficient de diffusion de M dans  $M_xSi_y$ .
- $K_d$  est le taux de formation de la phase  $M_xSi_y$ .

$K_d$  peut aussi s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius tel que :

$$K_d = K_{d0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (I.21)$$

avec  $K_{d0}$  et  $E_a$  représentant respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation.

#### 4.1.3.3 La croissance linéaire-parabolique

L'association des équations I.19 et I.21 permet de modéliser le cas général de la croissance de la plupart des siliciures :

$$\frac{L(t)}{K_r} + \frac{L^2(t)}{K_d} = t \quad (I.22)$$

Le passage du régime linéaire au régime parabolique va se faire progressivement. Toutefois, il est possible de définir une épaisseur  $L_{1/2}$  caractéristique de changement de régime en dessous de laquelle la loi linéaire domine et au dessus de laquelle la loi parabolique est suivie [Dybkov86]:

$$L_{1/2} = K_d / K_r \quad (I.23)$$

Pour la majorité des siliciures, les résultats expérimentaux sont modélisables par cette loi, on peut prédire les conditions dans lesquelles la phase du siliciure considérée va croître.



Contrairement aux films massifs de siliciure, les différentes phases se formant lors de la réaction de films minces est généralement séquentielle [d'Heurle86].

#### 4.1.3.4 Formation séquentielle des phases

Le phénomène de la croissance séquentielle a été abordé par plusieurs auteurs ([Goesele82], [d'Heurle86]). La formation séquentielle est expliquée par une compétition entre les vitesses de réaction aux interfaces et la diffusion du métal dans les phases en croissance [Gas93]. L'instabilité cinétique peut être présentée de la façon suivante : lorsque deux phases croissent simultanément, leurs variations d'épaisseurs respectives sont données par les équations du paragraphe 4.1.2.3 (Equation I.17). Le taux de croissance d'une phase donnée ne dépend donc pas uniquement de sa croissance propre mais de la croissance de toutes les phases en formation. Dans le cas où chaque phase a une croissance linéaire-parabolique, on peut envisager une situation dans laquelle le flux de la phase I ( $J_I$ ) est limité par le processus de diffusion tandis que celui de la phase II ( $J_{II}$ ) est contrôlé par le taux de réaction. On a alors :

$$J_I = \alpha/L_I \text{ et } J_{II} = R_{II} \quad (\text{I.24})$$

avec  $R_{II}$  est proportionnel au temps de la réaction.

La phase II commencera à croître quand :

$$dL_{II}/dt > 0 \text{ ou } L_I > \alpha/2R_{II} \quad (\text{I.25})$$

Cela définit une épaisseur critique que la phase I doit atteindre avant que la phase II ne commence à se former. Dans le cas de la formation de siliciures minces, l'épaisseur critique, fixée par le taux de réaction de la phase II et par la vitesse de diffusion du métal dans la phase I est potentiellement du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film. Le film métallique est alors consommé complètement avant que les autres phases ne croissent, ce qui conduit à une formation séquentielle des phases [Gosele82, Dybkov86b]. Le facteur principal influant sur le changement de mode de croissance (séquentielle en film mince et simultané en massif) est donc l'épaisseur de la couche métallique.

Toutefois, des exceptions ont été reportées. L'observation de la formation simultanée ou séquentielle va dépendre des conditions expérimentales. Par exemple, les phases  $Ni_2Si$  et  $NiSi$  se forment séquentiellement quand la couche de nickel réagit avec du silicium cristallin et simultanément quand le nickel réagit avec du silicium amorphe [Olowolafe76, Knauth94]. Il est possible de diminuer l'épaisseur critique en réduisant l'efficacité du transport dans la phase I (par la présence de contaminants comme l'oxygène par exemple) ou par une amélioration des réactions aux interfaces. Cette forte dépendance aux conditions expérimentales semble indiquer que les épaisseurs critiques des siliciures sont de l'ordre des épaisseurs des films minces généralement étudiées.

Les siliciures de nickel durant leur croissance vont être plus ou moins affectés par les mécanismes de germination et/ou de diffusion réactive. Les paragraphes suivants présentent les différents modes de croissance des siliciures de nickel mis en avant dans la littérature en fonction de ces mécanismes fondamentaux.

## 4.2 La formation du siliciure de nickel

Il existe une vaste littérature sur la formation des siliciures de nickel. Traditionnellement les composés sont formés à partir d'un dépôt de nickel réalisé sur un substrat silicium préalablement nettoyé. Ensuite, le siliciure est formé grâce à un recuit sous gaz inerte ou sous vide. Dans la plupart des études des films relativement épais de siliciure sont formés à partir d'une épaisseur initiale de métal déposé de 50 à 100 nm. Pour ces gammes d'épaisseur il a été montré que la séquence de formation des phases du siliciure de nickel pour un budget thermique croissant est la suivante [Olowolafe76] :



Ces phases apparaissent de manière séquentielle, c'est-à-dire que toute la phase considérée est consommée avant l'apparition de la suivante et par conséquent il n'y a coexistence que de deux phases au plus [Murarka83].

Plus récemment, sur films plus minces (une dizaine de nanomètres), il a été démontré sous conditions parfois spécifiques, la présence de différentes phases, dites riches en

nickel, dont le  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  [Kittl07],  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  [Lavoie03] que nous allons détailler dans les paragraphes suivants.

Les facteurs cinétiques (coefficients de diffusion) et thermodynamiques (énergie libre de formation) sont en général déterminants quant à la cinétique de formation d'un siliciure. On distingue deux cas limites suivant l'étape la plus lente, qui contrôle la cinétique de formation : une croissance limitée par la diffusion ou bien une croissance limitée par la germination.

Les siliciures  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$  ont une croissance limitée par la diffusion du nickel dans le siliciure comme nous allons le voir pour le cas de la siliciuration de films minces de nickel (cf. §4.2.3). Cependant, certains siliciures de nickel ont une croissance limitée par l'étape de germination.

#### 4.2.1 Croissance des siliciures de nickel limitée par la germination

Plusieurs études ont montré que certaines phases du diagramme d'équilibre Ni/Si ont des cinétiques de formation contrôlées par la germination. Ces études ont également permis de mettre en avant les propriétés de ces phases.

##### 4.2.1.1 Cas de la phase $\text{NiSi}_2$

Le diagramme d'équilibre Ni/Si (Figure I.5) montre que la phase  $\text{NiSi}$  n'est pas à l'équilibre thermodynamique avec le silicium. Sur pleine plaque, à haute température (au delà de  $800^\circ\text{C}$ ) il est attendu que la phase  $\text{NiSi}$  réagisse avec le silicium pour former la phase  $\text{NiSi}_2$  [Baglin82]. Cette phase apparaît au delà d'une température critique élevée mettant en avant une formation contrôlée par la germination. Dans ce cas, la variation d'énergie libre de transformation ( $\Delta G$ ) n'est pas l'énergie libre de formation du  $\text{NiSi}_2$  ( $G_{\text{NiSi}_2}^f$ ) mais la différence entre cette valeur et l'énergie libre de formation du  $\text{NiSi}$  ( $G_{\text{NiSi}}^f$ ) (Tableau I.4).

**Tableau I.4 - Bilan énergétique de la formation de la phase  $\text{NiSi}_2$  à partir de la phase  $\text{NiSi}$ .**

Réaction	$\text{NiSi}$	$\text{NiSi}_2$	$\text{NiSi} + \text{Si} \rightarrow \text{NiSi}_2$
Energie libre de formation	$G_{\text{NiSi}}^f$	$G_{\text{NiSi}_2}^f$	$\Delta G = G_{\text{NiSi}_2}^f - G_{\text{NiSi}}^f$

Or ces deux quantités étant proches,  $\Delta G$  devient très faible [Nicolet83] [Barin73] et donc la barrière de germination  $\Delta G^*$  (Equation I.6) est élevée déplaçant vers les hautes températures la germination de la phase  $\text{NiSi}_2$ .

Elle est influencée par de faibles modifications du procédé. La barrière de germination peut être abaissée si le terme  $\gamma$  relatif à la création d'interface est diminué. Ce terme sera d'autant plus faible que le germe admet une relation d'épitaxie avec le réseau cristallin du substrat ou encore que la germination se situe sur une impureté ou un défaut (joints de grain, dislocation...) [d'Heurle88]. A 500°C, les paramètres de maille du NiSi<sub>2</sub> et du silicium sont identiques facilitant la précipitation de cette phase dans le silicium [Seibt89].

D'autre part, si la croissance du NiSi<sub>2</sub> est réalisée sur un substrat amorphe, l'énergie libre de transformation  $\Delta G$  ne sera plus :

$$\Delta G = |G_{NiSi_2}^f - G_{NiSi}^f| \quad (I.27)$$

mais

$$\Delta G = |G_{NiSi_2}^f - G_{NiSi}^f| + |G_{Si}^c| \quad (I.28)$$

avec  $G_{Si}^c$  représente l'augmentation d'énergie libre due à la cristallisation du silicium amorphe qui va donc réduire  $\Delta G^*$ .

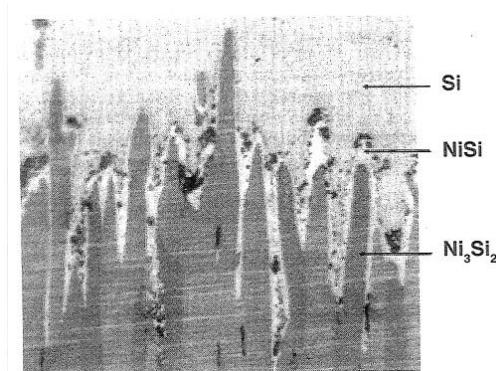
A titre d'exemple, Lien et al. [Lien85] ont montré que sur un substrat de silicium amorphe, le NiSi<sub>2</sub> se forme à basses températures (350°C et 425°C) après la formation du NiSi et donc sa croissance est limitée par la diffusion du nickel.

#### 4.2.1.2 Cas de la phase Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>

La phase Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> est difficile à observer car elle est souvent absente de la séquence de formation des siliciures de nickel.

Pour observer cette phase, Gas et al. ont réalisé des expériences avec une quantité de silicium limitée de façon à forcer la formation de cette phase (nickel en excès) [Gas86] : la formation de la phase Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> est contrôlée par la germination et la réaction de la phase Ni<sub>2</sub>Si avec NiSi est à l'origine de sa germination. Borivent et al. [Borivent06] ont caractérisé la phase Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> lors de sa formation simultanée avec les phases Ni<sub>2</sub>Si et NiSi. L'étude porte sur des films très épais de siliciure (de l'ordre du millimètre) pour des conditions de températures de recuit élevées (de l'ordre de 700°C pendant plusieurs heures). La morphologie de la phase Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> est très différente des autres phases formées : sur la Figure I.10, on peut observer cette phase dont la

croissance s'est faite en aiguilles allongées selon un axe perpendiculaire au substrat alors que les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou  $\text{NiSi}$  ont une croissance planaire [Gambino98].

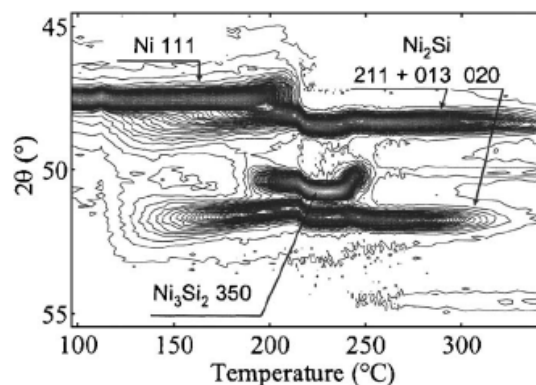


**Figure I.10 - Couple de diffusion Ni/Si observé par microscope optique. Recuit réalisé à 700°C pendant 12h [Borivent06].**

L'auteur a aussi montré que cette phase est fortement texturée : les aiguilles sont orientées suivant l'axe c de la maille orthorhombique du  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .

Des expériences de mesures de diffraction par rayon X (*X-ray diffraction* - XRD) in situ menées tout d'abord par Lavoie et al. puis reprise par d'autres auteurs ont permis d'observer la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  durant la croissance du siliciure [Lavoie02] [Rivero05] [Ehouarne06].

Cette technique a permis de caractériser le pic de diffraction des plans d'indices (350) de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  (Figure I.11).



**Figure I.11 – Spectre DRX d'un film de nickel 13nm sur substrat Si(100) recuit à 450°C (2°C/min) [Rivero05].**

La température de formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  a été estimée par Tu et al. [Tu83] comme étant supérieure à 400°C. Devant les difficultés de germination il est possible qu'une phase plus riche en silicium (comme le  $\text{NiSi}$ ) puisse croître avant que

la température de germination ne soit atteinte. Kittl et al. ont réalisé une étude sur la cinétique de formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  [Kittl07b]. Les expériences ont été réalisées à des températures allant jusqu'à  $460^\circ\text{C}$ , température nécessaire à la formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .

**Tableau I.5 – Comparaison des énergies d'activation pour différents siliciures de nickel sur substrat polysilicium [Kittl07].**

	$\text{Ni}_2\text{Si}$	$\text{NiSi}$	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$
Energie d'activation (eV)	1,4-1,5	1,6	$1,92 \pm 0,15$
Mode de croissance	Diffusion	Diffusion	Germination

L'énergie d'activation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  est plus élevée que celle de la phase  $\text{NiSi}$ . Pour étudier cette phase sans qu'elle soit transformée immédiatement en  $\text{NiSi}$  c'est-à-dire se formant de manière non transitoire, il est nécessaire de contrôler le rapport d'épaisseur des couches de nickel et de silicium. L'auteur met aussi en avant la formation de cette phase par germination hétérogène puis la croissance de ces germes dans le plan parallèle au substrat.

Bien que cette phase dite transitoire ait été identifiée et caractérisée, la séquence d'apparition de cette phase reste floue. L'apparition de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  dans la séquence de formation du siliciure de nickel n'est pas toujours décrite de la même manière : cette phase a été observée au début de la formation du  $\text{NiSi}$  par [Gergaud04] et à la fin de la formation de la phase  $\text{NiSi}$  par [Lavoie03]. Ehouarne et al. observent cette phase juste après la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [Ehouarne06]. Par une étude couplée de XRD et de détermination de contrainte de croissance, [Rivero05] a montré que la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  apparaît pendant la formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et que cette croissance atteint son maximum autour de  $250^\circ\text{C}$  avant de disparaître, consommée par le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou le  $\text{NiSi}$ .

Les difficultés à donner un schéma général d'apparition de cette phase riche en nickel sont liées à son mode de croissance particulièrement dépendant des conditions initiales de la réaction comme le type de substrat ou la présence d'impuretés. En outre, l'épaisseur de la couche de nickel réagissant avec le silicium affecte aussi la séquence de formation des différents siliciures de nickel et donc la formation de cette phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .

#### 4.2.2 Films minces de siliciure de nickel et diffusion réactive

Les propriétés des films massifs et minces de siliciure sont étudiées et comparées depuis quelques années. Il a été mis en avant des différences significatives au niveau de la formation et des modes d'apparition des phases des siliciures. Lors de la réaction d'un film métallique mince avec un substrat silicium, les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement et non plus simultanément [d'Heurle86]. L'intégration du siliciure de nickel dans la brique de formation des transistors CMOS a imposé la formation d'un siliciure fin (moins de 20 nm). Du fait de ces épaisseurs réduites, de nouveaux modes de formation des phases du siliciure de nickel sont apparues.

Un scénario de formation du siliciure à partir d'un film mince de nickel peut être explicité à partir des observations faites dans la littérature. La formation d'un film de siliciure de nickel sur un substrat silicium cristallin peut ainsi être décrite :

##### **1 –Le dépôt de la couche de Nickel et les réactions initiales :**

Les conditions de cette étape (température, pression, vitesse/temps de dépôt) ont un impact sur l'état du film métallique initial. Chang et al. ont étudié l'interface nickel/silicium pour des couches métalliques de nickel très fines (inférieures à 5 nm) [Chang83]. Les auteurs ont mis en avant la formation d'une couche interfaciale dans laquelle les atomes de nickel occupent des sites interstitiels tétraédriques du silicium et dont la composition stœchiométrique est proche du  $\text{NiSi}_2$ . De même, Isshiki et al. ont montré qu'après dépôt d'un film mince de nickel (10nm), avant même l'ajout de budget thermique, il y a formation d'une phase aux compositions proche du  $\text{NiSi}_2$  mais observée amorphe (Figure I.13.a) [Isshiki06]. Hoummada et al. ont réussi à observer après dépôt de nickel la formation d'une couche de  $\text{NiSi}$  nanocristalline de l'ordre de 3 nm [Hoummada07].

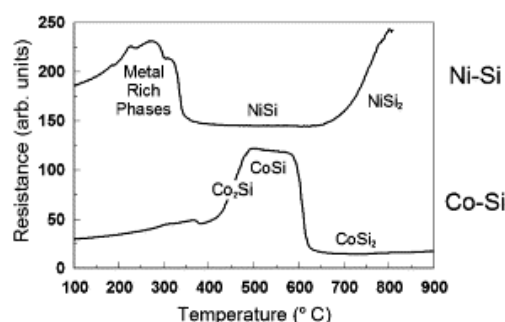
Outre la nécessité de bien caractériser la couche de nickel avant siliciuration, on comprend à travers ces résultats relativement différents, la difficulté d'analyse d'un tel matériau à ce stade.

##### **2 – Pendant le recuit :**

L'atmosphère de recuit joue un rôle important dans la formation des phases du système Ni/Si, comme cela a été mis en évidence par Ottaviani et al. [Ottaviani79].

Sous vide, la première phase qui apparaît lors du recuit est la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  tant qu'il reste du nickel puis la phase  $\text{NiSi}$  se forme, alors que pour un recuit sous azote, la diffusion du Ni ayant été modifiée, les trois phases peuvent coexister : Ni,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$ .

Pour des épaisseurs de films faibles, de multiples phases riches en métal apparaissent pendant les recuits thermiques [Lavoie02]. Ceci peut déjà s'observer dans le domaine des basses températures avec les courbes de résistance in-situ de la Figure I.12.



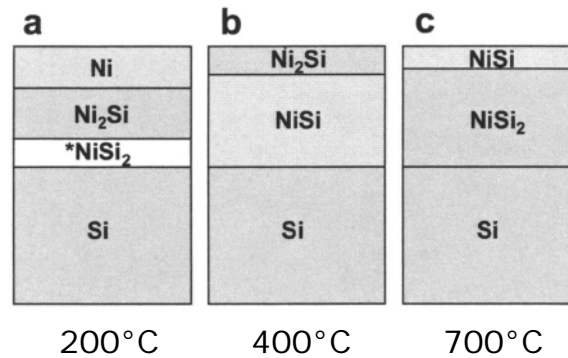
**Figure I.12 - Evolution de la résistance de films de Ni et de Co sur poly-Si en fonction de la température. Les recuits ont été effectués à 3°C/s sous He purifié [Lavoie03].**

Cependant, ces phases semblent apparaître brièvement au cours de la siliciuration. L'identification et la séquence d'apparition sont difficiles à estimer étant donné les nombreuses publications contradictoires sur le sujet. Du fait du grand nombre de phases existantes sur ces gammes de températures (200°C-800°C) et des effets de l'influence des contraintes, les pics obtenus par XRD sont difficilement attribuables à une seule phase.

Contrairement aux études sur films massifs de nickel, la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}$  serait la première à se former [d'Heurle86, d'Heurle95], mais elle ne se détecte pas facilement en XRD car la diffraction des plans atomiques de cette phase n'apparaissent, du fait des paramètres de maille proche et du réseau cristallin identique au nickel, qu'au niveau du pic Ni 111 [Lavoie03]. La première phase détectée en XRD est donc la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ . Toutefois, il convient de noter que quelques pics de cette phase sont aussi très proches de ceux de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . La formation de la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  en premier est très probable étant donné le très haut coefficient de diffusion du nickel dans cette phase [Gulpen85].



Quelle que soit la séquence de formation des premières phases riches en nickel formées, lorsque tout le réservoir de nickel est épuisé la phase NiSi devient majoritaire (Figure I.13.b).



**Figure I.13 – Représentation schématisée de la formation des phases lors de la réaction d'un film de nickel avec du silicium en fonction du budget thermique [Issiki06].**

Enfin, avec l'ajout d'un budget thermique conséquent la phase NiSi va se transformer en NiSi<sub>2</sub> (Figure I.13.c).

### 4.3 Facteurs influents sur la cinétique de formation des siliciures de nickel

A travers les études rapportées dans la littérature sur le siliciure de nickel, différents paramètres sont apparus comme influent sur la formation des siliciures de nickel.

#### 4.3.1 Etudes cinétiques sur les différents siliciures de nickel

La cinétique de formation des siliciures du nickel a été largement étudiée. Plusieurs expériences ont mis en avant la diffusion majoritaire du nickel dans les phases Ni<sub>2</sub>Si [Chu74], NiSi [Finstad81] et NiSi<sub>2</sub> [Baglin82].

Le Tableau I.6 donne quelques exemples de résultats issus de la littérature sur le facteur pré-exponentiel (correspondant au taux de formation de la phase considérée) et l'énergie d'activation en fonction du budget thermique appliqué et du type de substrat et pour une phase donnée.

**Tableau I.6 - Données cinétiques sur la formation des siliciures de nickel contrôlées par la diffusion du nickel.**

Composé	Température (°C)	Substrat	$K_{d0}$ en ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> /s)	Ea (eV)	Référence
Ni <sub>2</sub> Si	275	Si (100)	2,5	1,5 (±0,2)	Olowolafe76, Nemouchi06
Ni <sub>2</sub> Si	300	Si (100)	13,7	1,5 (±0,1)	Tu75
Ni <sub>2</sub> Si	275	Poly Si	x	1,5 (±0,2)	Olowolafe76
Ni <sub>2</sub> Si	x	Poly Si	x	1,5 (±0,5)	Nemouchi06
Ni <sub>2</sub> Si	275	Si (111)	1	1,6 (±0,2)	Olowolafe76
Ni <sub>2</sub> Si	x	a-Si	x	1,5 (±0,28)	Nemouchi06
NiSi	x	Si (100)	x	1,6 (±0,25)	Nemouchi06
NiSi	x	Poly Si	x	1,54 (±0,2)	Nemouchi06
NiSi	x	a-Si	x	1,64 (±0,23)	Nemouchi06
NiSi	300-370	Si(100)	x	1,23	Majni84
NiSi	300-370	Si(111)	x	1,83	Majni84

Les énergies d'activation trouvées pour les phases Ni<sub>2</sub>Si et NiSi sont relativement proches : entre 1,5 et 1,8 eV. Pour une même phase, des différences plus importantes sont à noter pour la détermination des facteurs pré-exponentiels. Ces différences peuvent s'expliquer par des difficultés liées aux limites des mesures expérimentales, mais aussi, probablement, aux conditions de réalisation des mesures.

D'Heurle et al. présentent des différences de cinétique de formation des siliciures de nickel en fonction du substrat sur lequel elles se forment [d'Heurle86]. Ces différences peuvent être attribuées à des différences microstructurales (tailles des grains), à des orientations préférentielles différentes et donc des coefficients de diffusions différents. La diffusion n'étant isotrope que pour les cristaux cubiques, il n'est pas inconcevable que dans le cas des structures complexes des siliciures de nickel la diffusion du nickel dans le siliciure soit anisotrope.

La distribution statistique des grains (ou texture) dans la couche de NiSi a été étudiée par Detavernier et al mettant en avant un nouveau type de texture appelée axiotaxie [Detavernier03b]. Cette texture se produit lorsque des plans atomiques d'un grain de NiSi sont alignés préférentiellement de façon à ce que leur distance interatomique corresponde à la distance interatomique de plans du substrat silicium. L'axiotaxie de la phase NiSi qui diminue avec l'ajout d'un faible pourcentage de platine (5%) au nickel pourrait être entre autre responsable de la dégradation morphologique du film de NiSi sous forme d'agglomération à haute température [Detavernier04].

Il est intéressant de mettre en parallèle les cinétiques déterminées pour des films massifs face à celles des films minces : le taux de formation est plus élevé pour les

films minces. Cette différence est expliquée par la densité des joints de grains plus importante pour les films minces que pour les films massifs. Des études spécifiques, ont permis de mettre en avant des différences de cinétique suivant le chemin de diffusion des atomes de nickel dans les siliciures.

#### 4.3.2 Rôles des joints de grains dans la croissance

Le rôle des joints de grains dans la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  a été mis en évidence par [Finstad78]. En faisant réagir du nickel sur lequel on a déposé du platine sur un substrat silicium, la première phase qui se forme est  $\text{Ni}_2\text{Si}$  mais on observe du platine à l'interface  $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ . Le platine diffuse grâce aux joints de grains car il est très peu soluble dans  $\text{Ni}_2\text{Si}$  massif (0,2% atomique).

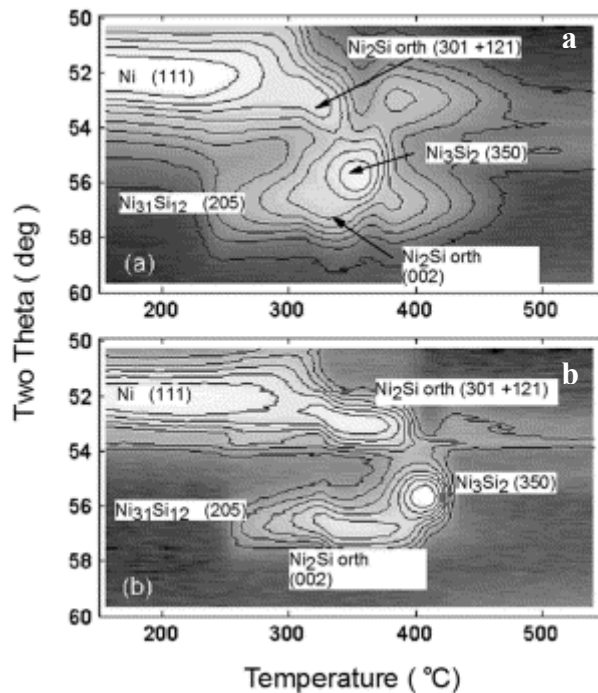
Il a été montré expérimentalement que la diffusion du nickel par les joints de grain est le mode de diffusion majoritaire pour la croissance des phases  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  [Baglin82].

Le cas de la diffusion des atomes de nickel dans la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est plus difficile à prouver avec exactitude. Cependant, Gas et al. sont parvenus à montrer que la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  pour les films minces est avant tout contrôlée par la diffusion des atomes par les joints de grains [Gas89]. En étudiant des films de siliciure à température élevée (au delà de  $500^\circ\text{C}$ ), Ciccariello et al. ont montré que l'énergie d'activation pour la diffusion du nickel à travers le réseau du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est plus importante (2,48eV) que dans les joints de grains (1,71eV) [Ciccariello90] et donc moins favorisée. Cette valeur est précisée par Jardim et al. à basse température ( $250\text{-}300^\circ\text{C}$ ) où la valeur de diffusion du nickel par les joint de grains pour un substrat  $\text{Si}(100)$  est estimée à  $E_a=1,35\text{eV}$  [Jardim99].

La diffusion du nickel aux joints de grains des siliciures est l'un des facteurs clé de la croissance des siliciures. Cependant, le nickel n'est pas la seule espèce à être présente dans les joints de grains. En effet, des espèces minoritaires comme les dopants peuvent être aussi présentes dans les joints de grains et comme nous allons le voir, affecter la cinétique de siliciuration.

#### 4.3.3 Les dopants du substrat

La complexité de la formation des siliciures de nickel à basse température et sa dépendance au type de dopants est illustrée dans la Figure I.14.



**Figure I.14 - Mesure de diffraction X in-situ pendant le recuit d'un film de nickel de 15nm déposé sur un substrat SOI dopé (a) type p et (b) type n. Ces recuits ont été réalisés avec une rampe de température de 3°C/s en atmosphère d'Hélium purifié. L'intensité des rayons X est représentée à la fois par une variation de contraste noir/blanc (le maximum étant pour le blanc) et par les contours [Lavoie03].**

Suivant le type de dopants, la séquence de phase pourra être décalée de plus de 50°C, les phases se formant à plus basses températures sur les substrats p. La conséquence de cela est qu'une très basse température de recuit pourra conduire à la formation de phases différentes sur les parties dopées n et p des structures CMOS. Toutefois, la formation de la phase NiSi ayant lieu à des températures plus élevées, celle-ci ne se trouvera donc pas (jusqu'à une certaine mesure) affectée par ce phénomène. Ce même effet d'augmentation du budget thermique pour la formation de même phase se retrouve très nettement sur les mesures de résistances en fonction du type de dopant introduit dans le substrat silicium [Lauwers04] [Jiang04].

D'autres études ont mis en avant les effets de dopants neutres électriquement tels que l'azote ou le fluor. Leurs effets ont été soulignés sur la stabilisation thermique de la phase NiSi : l'implantation d'azote dans le substrat silicium retarde l'agglomération du NiSi (700°C) [Lee00]. Selon Cheng et al., l'azote réagirait avec les espèces présentes dans le siliciure pour former des composés nitrurés dans les joints de grains qui permettrait de retarder l'agglomération du film de NiSi [Cheng99]. Yakovlev et al. mettent en avant l'effet du fluor à travers une implantation

$\text{BF}_2^+$  : le fluor s'accumule dans la couche de NiSi alors que le bore s'accumule sous la couche de NiSi [Yakovlev03].

Les dopants du silicium ont donc un effet déterminant sur la croissance et la formation des différents siliciures de nickel. Ces effets seront décrits plus précisément dans le Chapitre III où nous nous sommes intéressés à l'effet d'implantations dont les doses et énergies sont proches de celles utilisées dans l'industrie microélectronique.

L'addition d'autres métaux au film de nickel se fait dans des proportions nettement plus importantes qu'un simple dopage. Leurs effets sont encore plus significatifs sur la phase NiSi se traduisant entre autre par des modifications de sa stabilité thermique.

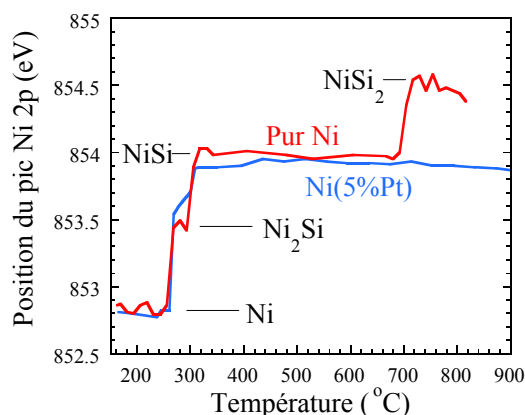
#### 4.3.4 Le cas des alliages nickel-métal

L'introduction d'éléments métalliques dans le nickel lors de sa siliciuration a pour effet de modifier la température de formation du premier siliciure [d'Heurle86]. Cette variation n'est pas attribuée à une réduction de la réactivité du film allié. Il apparaît que ce changement de cinétique est causé par une diminution de la mobilité des atomes de nickel dans le film d'alliage nickel-métal. La diffusion du nickel dans l'alliage devient ainsi le facteur limitant de la réaction et non plus la diffusion du nickel dans la phase en croissance [d'Heurle85] [Rothman85].

Outre les nombreuses études sur les alliages nickel-métal tels que le platine [Finstad78], le chrome [Applebaum84], le tantale [Kittl04], le cobalt [d'Heurle85b] ou encore l'or [Mangelinck96], Lavoie et al. résument les effets de l'introduction de différents métaux (entre 5 et 10%) durant le dépôt de nickel sur la formation de la phase  $\text{NiSi}_2$  [Lavoie06]. Trois types de réponses sont ainsi classifiés :

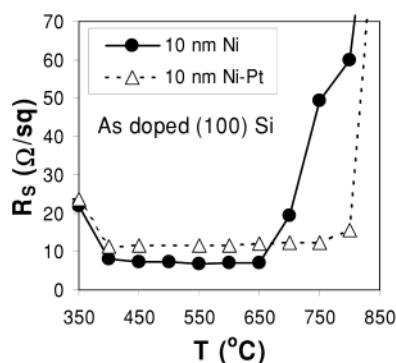
- Les éléments Pt, Pd et Rh sont solubles dans la phase NiSi mais pas dans la phase  $\text{NiSi}_2$ . Ceci se traduit par une augmentation de la stabilité thermique de la phase NiSi et une température de la formation de la phase  $\text{NiSi}_2$  plus élevée.
- Pour le Co, Fe, Ru qui sont plus solubles dans la phase  $\text{NiSi}_2$  que dans la phase NiSi, la température de germination du  $\text{NiSi}_2$  décroît.
- Ti, Ta et W : pas d'influence directe sur la formation du  $\text{NiSi}_2$  mais plutôt sur la formation des premières phases ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) par leur actions sur les énergies de surface/interface.

C'est l'alliage nickel-platine qui a finalement été retenu par la majorité des fabricants de semiconducteurs [Chi01]. Suite à de nombreuses études [Finstad78], [Corni93], [Ottaviani82], [Mangelinck98], l'intérêt de l'incorporation du platine à faible pourcentage (en dessous de 10% de platine) dans la réaction de siliciuration du nickel a été mis en avant par Mangelinck et al. [Mangelinck99]. L'auteur démontre les effets positifs du platine sur le retardement de la formation de la phase  $\text{NiSi}_2$ .



**Figure I.15 - Variation de l'énergie de liaison Ni-Ni associée au pic Ni-2p obtenue par analyses XPS d'un film de nickel pur et Ni(Pt - 5% at.) en fonction de la température de recuit in-situ sur substrat Si (100) [Mangelinck99].**

La dégradation de la phase NiSi n'est effective que pour des températures au delà de 900°C sur film mince (Figure I.16). Kittl et al. comparent un film de nickel pur face à un film d'alliage nickel-platine (entre 5 et 20% atomique) pour des températures où la phase NiSi est formée [Kittl03]. On constate une augmentation de la résistance entre 400 et 650°C due à l'introduction de platine dans la phase NiSi. L'introduction du platine dans cette phase a été estimée à 7% [Kittl04] [van Dal04].



**Figure I.16 - Variation de la résistance en fonction de la température du recuit (30s) pour des couches de nickel et Ni-Pt sur substrat Si(100) dopé As. L'addition de Pt semble améliorer la stabilité du film de NiSi face à son agglomération [Kittl03].**

L'introduction de platine a aussi un effet sur la structure cristalline de la phase NiSi. Mangelinck et al. ont observé la présence simultanée de grains de structure orthorhombique et hexagonale sur substrat Si(111) [Mangelinck99].

La répartition du platine au cours de la formation des siliciures de nickel a fait l'objet de très nombreuses études [Finstad78, Ottaviani82, Corni92, Lee03]. [Hoummada07] propose le scénario le plus abouti en terme de redistribution du platine suivant le siliciure de nickel en présence et dont le pourcentage de platine dans l'alliage déposé se rapproche de celui généralement utilisé dans l'industrie microélectronique.

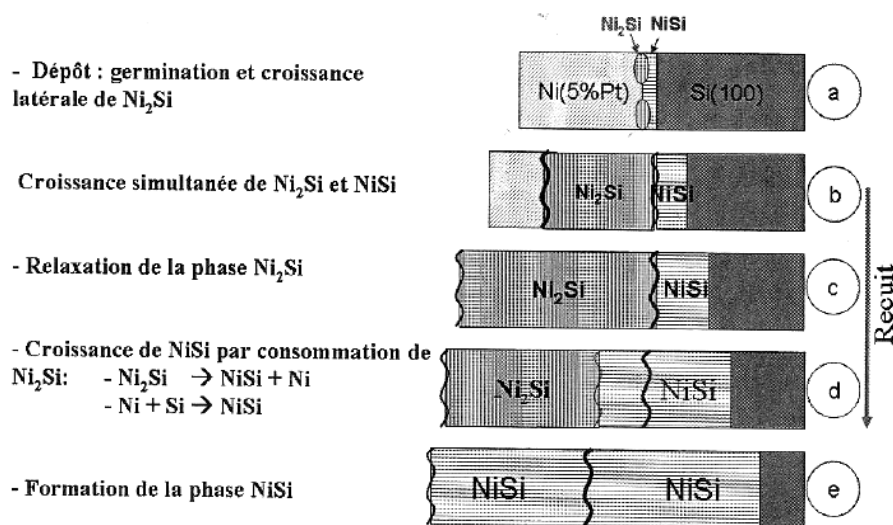


Figure I.17 - Schéma de la croissance des siliciures de nickel en présence de 5% de platine avec la répartition du platine au cours des principales étapes. Les lignes ondulées de différentes épaisseurs représentent les accumulations de platine plus ou moins importantes [Hoummada07].

Tout d'abord, une partie du platine est repoussé à l'interface siliciure ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ )/silicium lors de la diffusion des atomes de nickel (Figure I.17.a). Durant la croissance de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , le platine s'accumule à la surface du siliciure : la couche métallique supérieure s'appauvrit en nickel qui diffuse jusqu'à l'interface siliciure/silicium (Figure I.17.b). En effet, le platine n'est que très peu soluble dans la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

Ensuite la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  commence à se transformer en  $\text{NiSi}$  : une partie du platine est repoussée hors de la phase  $\text{NiSi}$  et s'accumule en surface (Figure I.17.c et .d). Le platine diffuse moins vite dans la phase  $\text{NiSi}$  que dans la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

Enfin, quand tout le film de  $\text{NiSi}$  est formé, le platine est majoritairement localisé en surface et au milieu de la couche de  $\text{NiSi}$ .

## 5 Introduction du monosiliciure de nickel dans les circuits intégrés

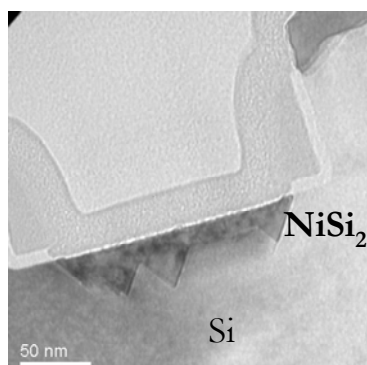
L'enjeu de l'introduction du siliciure de nickel est de maintenir morphologiquement et thermodynamiquement la phase la moins résistive du système Ni/Si qui n'est pourtant pas la phase la plus riche en silicium du diagramme d'équilibre pouvant se former.

Ainsi, toutes les étapes menant à la formation d'une couche de NiSi doivent être optimisées pour éviter son agglomération ou sa transformation en phase NiSi<sub>2</sub> sachant qu'il existe un risque même si sur films épais la température de transformation de la phase NiSi est plus haute que les budgets thermiques subis par les transistors CMOS.

### 5.1 Eviter la formation de NiSi<sub>2</sub>

Il y a trois principaux désavantages à la formation de cette phase. Tout d'abord, cette phase est trois fois plus résistive que la phase NiSi (Figure I.6). Ensuite, elle consomme deux fois plus de silicium et est beaucoup plus rugueuse car sa croissance, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.2.2.1 est contrôlée par germination. A cause de ces caractéristiques, le NiSi<sub>2</sub> peut venir en contact avec l'oxyde enterré des substrats SOI ou d'une manière plus générale percer les jonctions.

Dans le cas d'une relation d'épitaxie par rapport au substrat silicium, la croissance des grains de NiSi<sub>2</sub> n'est plus limitée aux zones de germination initiales et tend à suivre les directions cristallographiques du substrat silicium. Ce phénomène conduit à la formation de facettes parallèles aux plans (111) du silicium et potentiellement peut provoquer des fuites dans le transistor.



**Figure I.18 - Film mince de Ni (9 nm) siliciuré après deux recuits (>400°C). Formation de NiSi<sub>2</sub> sous forme de facettes parallèles aux plans Si(111) du substrat pour des transistors CMOS.**



L'enthalpie de formation  $\Delta H$  pour la réaction du NiSi et du silicium est très faible ce qui entraîne une barrière élevée à la germination de la phase NiSi<sub>2</sub>. La plupart des études sur la phase NiSi<sub>2</sub> se font donc pour des températures élevées, de l'ordre de 800°C, pour assurer la formation de cette phase. La croissance longitudinale de germes de NiSi<sub>2</sub> dans ces gammes de température a été montrée et modélisée pour des films de nickel très fin (moins de 3 nm) [Chu08].

A plus basse température certaines conditions expérimentales peuvent favoriser la germination de la phase NiSi<sub>2</sub>. Chamirian et al. ont montré que le NiSi<sub>2</sub> se forme plus facilement en présence d'une contamination oxygène à l'interface Ni/Si et sur substrat silicium dopé p [Chamirian04]. De même, une couche d'oxyde de silicium de quelques nanomètres à l'interface nickel/silicium peut être la source d'une formation de la phase NiSi<sub>2</sub> dans les directions  $\langle 111 \rangle$  du silicium [Teodorescu01].

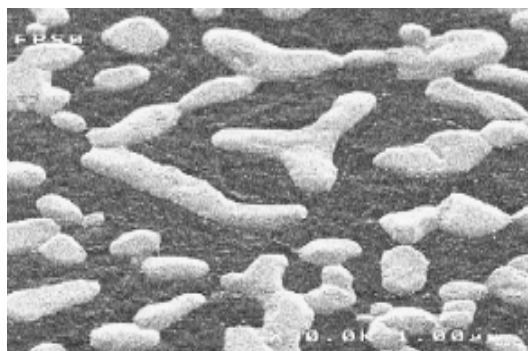
Lauwers et al. décrivent la formation de la phase NiSi<sub>2</sub> à basse température (310°C) sur un substrat silicium dopé par une co-implantation bore et fluor (BF<sub>2</sub><sup>+</sup>) [Lauwers00].

Localement, le grain de NiSi<sub>2</sub> va se placer en épitaxie avec le substrat silicium. Les structures cristallines et les mailles du NiSi<sub>2</sub> et du silicium sont très proches. Les deux réseaux sont cubiques et leurs paramètres de maille à température ambiante sont 5,431 Å et 5,416 Å (cf. Tableau I.2) pour le silicium et NiSi<sub>2</sub>, respectivement. L'écart relatif des paramètres de maille ne vaut donc que 0,22%. Cette différence de paramètre de maille devient plus petite avec l'augmentation de la température (égaux à 500°C) puisque le coefficient d'expansion thermique du silicium est plus petit que celui du NiSi<sub>2</sub>. De même, [Rai06] a montré que l'introduction d'atomes de bore ( $r = 0,82 \text{ Å}$ ) dans la maille du silicium ( $r = 1,11 \text{ Å}$ ) en substitution peut être la source d'une adéquation parfaite des mailles : l'ajout de 1% de Bore va réduire la maille localement de 0,014 Å. Cette similitude des mailles va favoriser la germination du NiSi<sub>2</sub> pour les substrats Si dopés B (en l'occurrence les zones actives dopées p).

La transformation du NiSi en phase NiSi<sub>2</sub> s'opère donc pour de nombreuses conditions. Cependant, d'autres manifestations de l'instabilité du film de NiSi existent. En effet, la formation de la phase NiSi<sub>2</sub> est en compétition avec l'agglomération du NiSi, notamment à haute température. Avec la réduction de l'épaisseur du film de siliciure, l'agglomération du NiSi est devenue un nouveau challenge de la stabilisation du NiSi.

## 5.2 Les enjeux de la stabilité morphologique de la couche de NiSi

Hormis la formation de la phase hautement résistive et rugueuse  $\text{NiSi}_2$ , la phase NiSi peut aussi se dégrader à haute température en s'agglomérant (Figure I.19).



**Figure I.19 - Agglomération d'un film de NiSi pour un budget thermique supérieur à 550°C [Foggiato04].**

Lors des premières études réalisées avec des films de nickel massif [Deng97, Ho98], cette instabilité n'était pas dominante. Les études sur les films plus minces, plus pertinents pour les dispositifs microélectroniques actuels, montrent que l'agglomération du film de NiSi devient le principal mécanisme de dégradation à haute température et intervient à des températures plus basses que la formation du  $\text{NiSi}_2$  [Mukai95, Lauwers01, Kittl03]. Différentes études sur l'agglomération des films en fonction de leur épaisseur, des dopants et des conditions de recuit, ont été réalisées [Chamirian03, Lavoie02, Detavernier03, Deduytsche05, Foggiato04, Okubo04]. Pour des films de NiSi d'épaisseur inférieure à 25 nm, à 700°C, le NiSi agglomère alors que le  $\text{NiSi}_2$  n'est pas encore formé. En effet, l'énergie d'activation pour l'agglomération a pu être estimée entre 2,4 et 2,6 eV alors que la transition de la phase NiSi à la phase  $\text{NiSi}_2$  requiert plus d'énergie [Kittl03, Okubo04].

Bakhadyrkanov et al. ont montré que la formation d'amas de siliciure de nickel (la phase n'est pas identifiée) est indépendante de la densité de dislocations présentes dans le substrat [Bakhadyrkanov78]. Les sites d'agglomération semblent être liés à des impuretés d'oxygène en interstitiel ou à des lacunes dans le réseau cristallin du silicium. Ces « précipités » se développeraient durant le refroidissement du matériau.

L'une des caractéristiques physique de la phase NiSi peut être corrélée à cette agglomération. En effet, les variations des coefficients d'expansion thermique (CTE)

sont des facteurs propres au matériau influençant l'agglomération du film de NiSi. Les valeurs des paramètres de maille du NiSi données dans le Tableau I.2 correspondent aux valeurs pour les films minces. Ces valeurs diffèrent des valeurs trouvées pour les films massifs par Wilson et al. ce qui traduit la présence d'une contrainte interne au film de NiSi [Wilson92]. Detavernier et al. ont étudié et calculé les CTE pour des films minces de siliciure [Detavernier03]. L'auteur a montré que les coefficients de dilatation thermique du NiSi sont fortement anisotropes. La maille est en dilatation suivant les axes a et c (coefficients de l'ordre de  $4.10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ) et en contraction suivant l'axe b ( $-4.10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ). Les variations d'amplitude entre les différents coefficients ont des effets sur la contrainte locale engendrée dans le film de NiSi.

De plus, cette contrainte locale peut varier radicalement de grain à grain (de tension à compression). Cette forte anisotropie est aussi un facteur important à plus haute température, car la taille des grains augmente plus facilement et le film risque de s'agglomérer. A ces températures, la contrainte qui s'est développée, se relaxe rapidement modifiant alors les paramètres de maille des grains et une forte évolution de la texture peut se produire.

Un état de l'art sur le développement des contraintes lors des réactions à l'état solide a été réalisé par d'Heurle et al. [d'Heurle96] et plus récemment Thomas et al [Thomas05]. Dans les films de siliciure, la contrainte mesurée à la température ambiante est en général une contrainte en tension. Cet état de contrainte est d'origine thermoélastique. De récentes études réalisées par Connetable et al. ont d'ailleurs mis en avant l'anisotropie élastique de la phase NiSi [Connetable09].

### **5.3 Au delà de la formation de la phase NiSi : contrôler et limiter la diffusion de nickel**

#### **5.3.1 La diffusion du nickel dans le silicium**

Le cas idéal de la formation du siliciure de nickel serait un siliciure, en l'occurrence le NiSi, dont le nickel ne diffuserait plus hors de la zone siliciurée après la formation de cette dernière. Or, le nickel possède un coefficient de diffusion très important dans le silicium. La modélisation de la variation du coefficient de diffusion du nickel en fonction de la température a été établie sous la forme de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$D_{i,Ni} = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (I.29)$$

avec

$D_{Ni}$  est le coefficient de diffusion du nickel par sites interstitiels du silicium (cm<sup>2</sup>/s),

$k_B$  est la constante de Boltzmann (8,617.10<sup>-5</sup> eV/K),

$T$  est la température (K).

Le tableau I.7 résume les résultats des études sur la diffusion du nickel dans le silicium.

**Tableau I.7 – Coefficients de diffusion du nickel dans le silicium extraits de la littérature et extrapolation à 400°C.**

Températures de l'étude (°C)	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	E <sub>a</sub> (eV)	√D <sub>0</sub> (T=400°C) (μm)	Références
800-1300	2.10 <sup>-3</sup>	0,47	40	[Bakhadyrkhanov80]
450-540	6,3.10 <sup>-4</sup>	0,76	2	[Thompson85]

En extrapolant cette formule dans les gammes de températures proches de celle utilisées dans la microélectronique (en dessous de 400°C) le nickel peut diffuser à des profondeurs de l'ordre du micron. Le nickel qui n'aurait pas réagi sous forme de siliciure peut diffuser très rapidement dans le substrat de silicium à cette température.

La solubilité  $S$  du nickel dans le silicium de 500 à 950°C est donnée par l'équation d'Arrhenius. Les différentes études réalisées sur la solubilité du nickel dans le silicium sont référencés dans le tableau I.8.

**Tableau I.8 – Solubilités du nickel dans le silicium extraits de la littérature et extrapolation à 400°C.**

Températures de l'étude (°C)	S <sub>0</sub> (at./cm <sup>3</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)	S <sub>(T=400°C)</sub> (at./cm <sup>3</sup> )	Références
500-950	1,5.10 <sup>25</sup>	1,68	10 <sup>12</sup>	[Weber83]
450-540	1,33.10 <sup>26</sup>	1,4	10 <sup>15</sup>	[Thompson85]

Le nickel possède ainsi une faible solubilité à une température proche de 400°C ce qui permet la formation rapide d'un siliciure de nickel.

### 5.3.2 Barrières à la diffusion du nickel

L'ajout d'éléments d'alliage tel que le platine joue un rôle modérateur de la diffusion du nickel dans la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , pouvant même parfois bloquer sa diffusion dans les cas où le platine devient prépondérant dans l'alliage [Corni92].

L'ajout d'une couche intermédiaire métallique entre le film de nickel et le substrat silicium sert de barrière à la diffusion du nickel : Ti, Mo [Ok03], Er [Huang08].

L'hydrogénisation de surface du silicium permettrait selon Higai et al. de prévenir la siliciuration du nickel [Higai01]. De même à partir d'une certaine quantité d'oxygène estimée à  $2,2 \cdot 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup> par Grunthaner et al. à la surface sur substrat, le nickel ne parvient plus à diffuser [Grunthaner81].

L'implantation d'espèces dans le substrat silicium joue également un rôle sur la cinétique de formation des siliciures de nickel et donc sur la diffusion du nickel, dans les différents siliciures mais aussi du silicium. Ces effets sont propres à la nature des dopants, à leur dose et énergie d'implantation (seuls les dopants présents dans la zone à siliciurer sont à considérer). Des études menées par Ho et al. sur les implantations d'azote ont montré la formation d'un composé  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bloquant la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  lorsque la dose d'azote implanté dépasse les  $10^{16}$  at./cm<sup>2</sup>. Concernant les dopants du silicium tels que l'arsenic ou encore le phosphore, ils peuvent aussi réagir avec le silicium pour former des composés stables. Les dopants pourraient avoir un double rôle de barrière de diffusion par leur accumulation lors de la croissance du siliciure mais aussi de modification du coefficient de diffusion du nickel dans le substrat par interaction avec les espèces diffusantes.

Plus généralement l'introduction de dopants dans le substrat induit la formation de défauts dont l'effet sur le siliciure de nickel sera discuté dans la suite de la thèse.

## 6 Conclusion

Le siliciure de nickel est utilisé dans les transistors CMOS depuis le nœud technologique 65 nm pour sa faible consommation en silicium, faible résistivité et faible température de formation. De nombreuses phases existent dans le système Ni/Si. Cependant, seule la phase  $\text{NiSi}$  est requise pour l'intégration dans les transistors CMOS.

Les lois générales permettant de décrire la formation des différents siliciures ont été présentées. La croissance des siliciures de nickel est contrôlée par l'un des mécanismes fondamentaux de réaction à l'état solide : la germination (phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ou  $\text{NiSi}_2$ ) ou la diffusion réactive (phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou  $\text{NiSi}$ ).

La stabilité thermique et thermodynamique de la phase  $\text{NiSi}$  sont des phénomènes sensibles à de nombreuses perturbations dépendantes à la fois des conditions de formation du siliciure (température, épaisseur du film de nickel) et des paramètres extérieurs tels que les zones à siliciurer ou les implantations du substrat silicium. L'ajout d'un pourcentage significatif de platine au nickel déposé permet d'ailleurs une meilleure stabilité thermodynamique de la phase  $\text{NiSi}$ .

Afin de comprendre plus précisément les mécanismes de formation du siliciure de nickel-platine sur les sources et drains des transistors CMOS, des études proches du procédé de fabrication du siliciure dans l'industrie microélectronique en prenant en compte les difficultés qui lui sont propres ont été réalisées. Ces résultats sont présentés dans le Chapitre III.

Caractériser au mieux le siliciure de  $\text{Ni(Pt)}$  étudié est l'un des enjeux de cette thèse. Différents outils de caractérisation et d'observation de matériau sur pleine plaque mais aussi dans l'environnement des transistors CMOS ont été utilisés. Ces techniques sont présentées dans le Chapitre II suivant.

## Bibliographie

### A-B

---

- [Aime07] Aime D., Fenouillet-Beranger C., Perreau P. et al., ESSDERC (2007) p255-258.
- [Applebaum84] Applebaum A., Eizenberg M., et Brener R., J. Appl. Phys. 55, 914 (1984).
- [Baglin82] Baglin J.E.E., Atwater H.A., Gupta D. et al., Thin Solid Films 93 (1982).
- [Bakhadyrkanov78] Bakhadyrkanov M.K. et Zainoabidinov S., Sov. Phys. Semicond. 12 (1978) p398.
- [Bakhadyrkanov80] Bakhadyrkhanov M.K., Zainoabidinov S., Khanidov A., Sov. Phys. –Semicond. 14 (1980) p243.
- [Barin73] Barin J. et Knacke O., “Thermodynamic properties of Inorganic Substances”, Springer, Berlin, 1973.
- [Bernard08] Bernard E., Ernst T., Guillaumot B. et al., Symposium on VLSI Technology (2008) p16-17.
- [Borivent06] Borivent D. , Paret J. et Billia B. , Journal of Phase Equilibria and diffusion 27 No.6 (2006).

### C

---

- [Chamirian0] Chamirian O., Kittl J. A., Lauwers A. et al. Microelectronics Engineering 70 (2003) p. 201.
- [Chamirian04] Chamirian O., Lauwers A., Kittl J.A., van Dal M., de Potter M., Vrancken C., Lindsay R., Maex K, MRS vol.810 (2004) p147-152.
- [Chang83] Chang Y. J. et Erskine J. L., Phys. Rev. B28 (1983) p5766.
- [Cheng99] Cheng L.W., Cheng S.L. et al., Thin solid films (1999) p355-356.
- [Chi01] Chi D.Z., Mangelinck D., Zuruzi A.S., Wong A.S.W., Lahiri S.K., J. Electron. Mater. 30, No.12 (2001).
- [Chu74] Chu W.K., Krautle H., Mayer J.W., Mueller H., Nicolet M.A. et Tu K.N., Appl. Phys. Lett. 25 (1974) p454.
- [Chu08] Chu, Y.C.; Wu, L.H.; Tsai, C.J., Materials Chemistry & Physics 109 (2008) p271-274.
- [Connetable09] Connetable D. et Thomas O., Phys. Rev. B 2009 (à paraître).
- [Corni92] Corni F., Grignaffini G.B., Ottaviani G., Queirolo G., Follegot J.P., Applied Surface Science 73 (1992) p197-202.

### D

---

---

<b>[vanDal04]</b>	van Dal M., Akheyar A., Kittl J.A., Chamirian O., De Potter, M., Demeurisse C., Lauwers A., Maex, K., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 810, (2004) p144-154.
<b>[Deal65]</b>	Deal B.E. et Grove A., Journal of Applied Physic 36 (1965).
<b>[Deduytsche05]</b>	Deduytsche D., Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe et C., Lavoie C., Japanese Applied Physics 98 (2005) p332526.
<b>[Deng97]</b>	Deng F., Johnson R. A., Asbeck P. M. et al. Journal of Applied Physics 81 (1997) p8047-8051.
<b>[Detavernier03]</b>	Detavernier C., Lavoie C., et d'Heurle F. M., J. Appl. Phys. 93 (2003) p2510.
<b>[Detavernier03b]</b>	Detavernier C., Özcan A. S., Jordan-Sweet J., Stach E.A., Tersoff J., Ross F. M. et Lavoie C., Nature 426 (2003).
<b>[Detavernier04]</b>	Detavernier C. et Lavoie C., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) p3549-3551.
<b>[Dybkov86]</b>	Dybkov V., Journal of Material Science 21 (1986) p3085.
<b>[Dybkov86b]</b>	Dybkov V.Y., J Phys. Chem. Solids 47 (1986) p735.

## E-F

---

<b>[Ehouarne06]</b>	Ehouarne L, Putero M., Mangelinck D., Nemouchi F., Bigault T., Ziegler E., Coppard R., Microelectronic Engineering 83 (2006) p2253-2257.
<b>[Evans24]</b>	Evans U.R., Transactions on Electrochemical Society 46, 1924.
<b>[Finstad81]</b>	Finstad T.G., Phys. Stat. Sol., 63 (1981) p223.
<b>[Foggiato04]</b>	Foggiato J., Woo Sik Yoo, Ouaknine M., Murakami T., Fukada T., Materials Science and Engineering B 114–115 (2004) p56–60.
<b>[Fornara96]</b>	Fornara P., « Modélisation et simulation numérique de la croissance des siliciures pour la microélectronique » Thèse, Grenoble : CNET, 1996.

## G

---

<b>[Gambino98]</b>	Gambino J.P. et Colgan E.G., Materials chemistry and physics 52 (1998) p99-146.
<b>[Gas93]</b>	Gas P. et d'Heurle F.M, Applied Surface Science 73 (1993) p153.
<b>[Gas86]</b>	Gas P., d'Heurle F.M., LeGoues F.K. and La Placa S.J., J. Appl. Phys. 59 (1986) p3458.
<b>[Gergaud04]</b>	Gergaud P., Rivero C., Gailhanou M., Thomas O., Froment B. et Jaouen H., Materials Science and Engineering B 114–115 (2004) p67–71.
<b>[Göesele82]</b>	Göesele U. et Tu K.N., J. Appl. Phys. 53, 1982.
<b>[Grunthaner81]</b>	Grunthaner P.J, Grunthaner F.J, Scott D.M., Nicolet M.-A., Mayer J.W., J. Vac.

---



Sci. Technol. 19, 1981.

**[Gulpen85]**

Gulpen J. Reactive Phase formation in the Ni-Si system. Ph. D. Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1985.

## H

---

**[d'Heurle84]**

d'Heurle F.M., Petersson C.S., Baglin J.E.E., La Placa S.J. et Wong C.Y., J. Appl. Phys. 55 (1984) p4208.

**[d'Heurle86]**

d'Heurle F.M. et Gas P., Journal of Materials Research 1 (1986)

**[d'Heurle85]**

d'Heurle F.M., J. Appl. Phys. 57, 2311 (1985)

**[d'Heurle88]**

d'Heurle F. M., Journal of Material Research 3 (1988).

**[d'Heurle95]**

d'Heurle F.M., Gas P., Phillibert J., Sol. Stat. Phen., 41 (1995) p93.

**[d'Heurle96]**

d'Heurle F.M. et Thomas O., Defect and diffusion Forum 137 (1996).

**[d'Heurle85b]**

d'Heurle F.M., Anfiteatro D.D, Deline V.R. et Finstad T.G., Thin solid film films 128, (1985) p107-124.

**[Higai01]**

Higai S. et Phno T., Mat. Res. Soc. Symp.Proc. 648 (2001).

**[Ho98]**

Ho S. C. H., Poon M. C., Chan M. et al., IEEE International Electron Devices Meeting (1998) p105-108.

**[Hoummada07]**

Hoummada K., "Etude de la redistribution des dopants et des elements d'allaiges lors de la formation des siliciures", thèse, Marseille : Université Paul Cézanne Aix-Marseille III L2MP 2007.

**[Huang08]**

Huang W., Min Y.L., Ru G.P., Jiang Y.L., Qu X.P., Li B.Z., Applied Surface Science 254 (2008).

## I-J

---

**[Isshiki06]**

Isshiki T., Nishio K., Sasaki T., Harima H., Yoshimoto M., Fukada T., Yoo W.S., 14th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors (2006) p121-125.

**[Jardim99]**

Jardim P.M., Acchar W. et Losch W., Applied Surface Science 137 (1999) p163-169.

**[Jiang04]**

Jiang Y.L. et al., Applied Physics Letters 85, No 3 (2004).

**[JCPDS]**

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 73-1843

## K

---

**[Kittl03]**

Kittl J.A., Lauwers A., Chamirian O., Van Dal M., Akheyar A., De Potter M.,

---

	Lindsay R., Maex K., Microelectron. Eng 70 (2003) p70.
<b>[Kittl07]</b>	Kittl J.A., Lauwers A., Demeurisse C., Vrancken C., Kubicek S., Absil P., et Biesemans S., Applied Physics Letters 90 (2007).
<b>[Kittl07b]</b>	Kittl J.A. , Pawlak M.A., Torregiani C., Lauwers A., Demeurisse C., Vrancken C., Absil P.P., Biesemans S., Detavernier C., Jordan-Sweet J., Lavoie C., Applied Physics Letters 91 (2007) p232102.
<b>[Kittl04]</b>	Kittl J.A., Lauwers A., Chamirian O., Pawlak M.A., van Dal M., Akheyar A., de Potter M., Kottantharayil A., Pourtois G., Lindsay R., Maex K., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (2004)
<b>[Knauth94]</b>	Knauth P., Charaî A., Bergman C. et Gas P., Journal of Applied Physics 76, (1994) p5195.
<b>L</b>	
<hr/>	
<b>[Lau82]</b>	Lau C.K., See Y.C., Scott D.B., Bridges J.M., Perna S.M., et Davies R.A., IEDM Tech Dig., (1982) p714.
<b>[Lauwers01]</b>	Lauwers A., Steegen A., de Potter M., Lindsay R., Satta A., Bender H. et Maex K., Journal of Vacuum Science & Technology B 19 (2001).
<b>[Lauwers04]</b>	Lauwers, A.; Kittl, J.A.; van Dal, M.; Chamirian, O.; Lindsay, R.; de Potter, M.; Demeurisse, C.; Vrancken, C.; Maex, K.; Pages, X.; van der Jeugd, K.; Kuznetsov, V.; Granneman, E., Microelec. Eng. 76 (2004) p303-310.
<b>[Lavoie03]</b>	Lavoie C., d'Heurle F.M, Detavernier C., Cabral C., Microelec. Eng. 70 (2003) p144-157.
<b>[Lavoie04]</b>	Lavoie C., Detavernier C., Besser P., « Silicide Technology for integrated circuits » édité par L.J. Chen, 2004.
<b>[Lavoie02]</b>	Lavoie C., Purtell R., Coia C. et al., Electrochemical Society Symposium Proceeding, no. 11, 2002 p 455.
<b>[Lee00]</b>	Lee P.S., Pey K.L., Mangelinck D., Ding J., A.T.S. Wee; and L. Chan, IEEE electron Device Letters 21, no 12, 2000.
<b>[Lee03]</b>	Lee P.S., Pey, K.L., Mangelinck D., Ding J., Chan L., Solid State Communications 128, no.9-10 (2003) p325-328.
<b>[Lien85]</b>	Lien C. D., Nicolet M. A., Pai C. S. et al., Applied Physic A, A36(3), (1985) p153.
<b>M</b>	
<hr/>	
<b>[Maex93]</b>	Maex K. et Rossum V., Materials science and engineering R, Report 11, 1993.
<b>[Majni84]</b>	Majni G., Della Valle F et Nobili C., J. Phys. D: Appl. Phys. 17 (1984) p77-81.
<b>[Mangelinck96]</b>	Mangelinck D., Gas P., Grob A., Pichaud B., Thomas O., Journal of Applied Physics 79(8), (1996).

---

- [Mangelinck99]** Mangelinck, D.; Dai, J.Y.; Pan, J.; Lahiri, S.K., Applied Physics Letters 75(12), (1999) p1736-1738.
- [Mukai95]** Mukai R., Ozawa S., Yagi H., Thin Solid Films 270 (1995) p567.
- [Murarka83]** Murarka S.P., "Silicide for VLSI applications", 1983.

## N-O

---

- [Nash87]** Nash P. et Nash A., Bulletin of alloy phase 8 (1), 1987.
- [Nicolet83]** Nicolet M.A. et Lau S.S., VLSI Electronics, Microstructure Science, édité par N. G. Einsprich and G. B. Larrabee, vol. 6, 1983.
- [Ohuchi08]** Ohuchi, K.; Lavoie, C.; Murray et al., 8th International workshop on Junction Technology (IWJT '08) - Extended Abstracts (2008) p152-155.
- [Ok03]** Ok Y. W., Choi C.J., Seong T-Y et Thanachayanont C., Microsc. Semicond. Conf., Cambridge (2003).
- [Okubo04]** Okubo K., Tsuchika Y., Nakatsuka O., Sakai A., Zaima S, Yasuda Y., Jap. Journ. Of Appl. Phys. 43(4B), (2004).
- [Olowolafe76]** Olowolafe J.O., Nicolet M.A. et Mayer J.W., Thin Solid Film 38 (1976).
- [Ottaviani79]** Ottaviani G., Journal of vacuum science and technology 16 (1979), p1112-1119.
- [Ottaviani82]** Ottaviani G., Tu K.N., Chu W.K., Hung L.S. et Mayer J.W., J. Appl. Phys. 53(7), (1982).

## P-S

---

- [Porter92]** Porter D.A. et Easterling K.E., "Phase Transformation in Metals and Alloys", second edition, 1992.
- [Rabadanov02]** Rabadanov M. Kh. et Ataev M. B., Inorganic Materials 38 (2002).
- [Rai06]** Rai, R. ; Conner, J.; Murphy , S.; Subramanian, S., ISTFA 2006. Proceedings of the 32nd International Symposium for Testing and Failure Analysis (2006) p343-350
- [Rivero05]** Rivero C., Gergaud P., Gailhanou M., Thomas O., Froment B., Jaouen H. et Carron V., Applied Physics Letters 87, 2005.
- [Rothman85]** Rothman S.J., J. Appl. Phys 58 (1985) p2073.
- [Seibt89]** Seibt M., Schröter W. : Lokalisierung und Identifizierung von Mikrodefkten. Forschungstberivht, Bundesministerium für forschung und technologie FRG, 1989.

## T

---

---

<b>[Teodorescu01]</b>	Teodorescu V., L. Nistor, H. Bender, A. Steegen, A. Lauwers, K. Maex, J. Van Landuyt, J. Appl. Phys. 90 (2001).
<b>[Thomas05]</b>	Thomas O., Gergaud P., Rivero C., d'Heurle F.M., Defect and diffusion Forum 801 (2005) p237–240.
<b>[Thompson85]</b>	Thompson R. D., Gupta D., et Tu K. N, Physical review B 33, no4 (1985) p2636-2641
<b>[Tu75]</b>	Tu K.N., Chu W.K. et Mayer J.W., Thin Solid Films 27 (1975).
<b>[Tu83]</b>	Tu K.N., Ottaviani G., Gösele U., et Föll H., J. Appl. Phys. 54 (1983).

## W-Z

---

<b>[Weber83]</b>	Weber E.R., Appl. Phys. A, 30 (1983).
<b>[Wilson92]</b>	Wilson D.F., Cavin O.B., Scripta Metallurgica et Materialia 26 (1992) p 85-88.
<b>[Yakovlev03]</b>	Yakovlev, N.L. ; Wong, A.S.W.; Lai, D.M.Y.; Dongzhi Chi, Novel Materials and Processes for Advanced CMOS. Symposium (Mater. Res. Soc. Symposium Proceedings745) (2003) p253-256.

# Chapitre II :

## Techniques de caractérisation

---

Ce chapitre décrit les principes fondamentaux des outils d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail de thèse. Le but est d'observer spécifiquement le siliciure de nickel selon différentes « perspectives » afin de mettre en avant les corrélations entre les observations macroscopiques et microscopiques ou encore les propriétés électriques face aux propriétés morphologiques.

La finesse des couches étudiées et la complexité des siliciures sont des défis aux développements de nouvelles techniques d'analyse. La caractérisation de couches minces de siliciure réalisées dans un environnement tridimensionnel réduit se heurte ainsi à deux problèmes majeurs : la plupart des moyens de caractérisation classiques ne conviennent pas pour des zones à caractériser toujours plus petites et la quantification des éléments nécessite une sensibilité accrue.

Divers moyens de caractérisations standards en microélectronique ont été utilisés et des techniques alternatives pouvant convenir aux technologies actuelles et futures ont été évaluées. Les outils de caractérisations disponibles sur le site de Crolles ont été expérimentés, puis le domaine de prospection a été élargi en évaluant des outils de laboratoires, prestataires ou fournisseurs.

Les analyses permettant d'obtenir des informations sur la structure physique des matériaux ainsi que les analyses caractérisant leur composition chimique sont présentées. Enfin, la méthode de détection des fuites électriques dans les transistors est abordée.

---



<b>Chapitre II :</b>	<b>55</b>
<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>55</b>
<b>1 Analyses physiques</b>	<b>59</b>
1.1 Mesure de résistance (mesure 4 pointes)	59
1.1.1 Principe de la méthode	59
1.1.2 Performances de la technique	60
1.1.3 Limitations pour les films minces de siliciure	61
1.2 Diffraction par rayon X (XRD)	61
1.2.1 Principe de la diffraction des rayons X	61
1.2.2 Méthode expérimentale	62
1.2.3 Les contraintes d'analyse de films minces de siliciure de Ni(Pt)	64
1.3 Réflectivité des rayons X (XRR)	66
1.3.1 L'approche optique des rayons X	67
1.3.2 Réflexion sur une surface simple	67
1.3.3 Apparition des franges	68
1.4 Mesure par ellipsométrie	68
1.4.1 Principe de la mesure :	69
1.4.2 Les différents indices optiques des couches de siliciure	69
1.5 Microscopie à force atomique (AFM)	70
1.6 Microscopie électronique en transmission (TEM)	72
1.6.1 Principe de la microscopie électronique en transmission	72
1.6.2 Analyse dispersive des rayons X	75
1.6.3 Analyse par spectroscopie de perte d'énergie électronique (STEM – EELS)	75
1.6.4 Préparation des échantillons	76
<b>2 Analyses chimiques</b>	<b>78</b>
2.1 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	78
2.1.1 Principe de la mesure	78
2.1.2 Les limitations	80
2.2 Sonde Atomique Tomographique (SAT)	82
2.2.1 Principe de la technique	82
2.2.2 Gains par rapport à l'analyse SIMS	84
2.2.3 Points d'amélioration	85
<b>3 Méthode de détection de fuite de jonction sur des circuits intégrés après siliciuration</b>	<b>85</b>
3.1 Principe de fonctionnement	86
3.2 Les limites de la détection de défauts « statistiques »	88
3.3 Les étapes d'inspection eS32	88
<b>4 Conclusions</b>	<b>90</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>92</b>





## 1 Analyses physiques

Ces analyses permettent de caractériser les phases en présence et/ou les orientations préférentielles des grains formant la couche de siliciure étudiée.

### 1.1 Mesure de résistance (mesure 4 pointes)

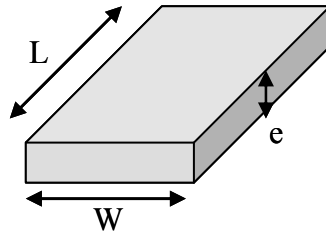
#### 1.1.1 Principe de la méthode

La Figure II.1 présente une piste conductrice de longueur  $L$ , de largeur  $W$  et d'épaisseur  $e$  dont la résistance  $R$  est donnée par la relation suivante :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \rho \cdot \frac{L}{e \cdot W} \quad (\text{II.1})$$

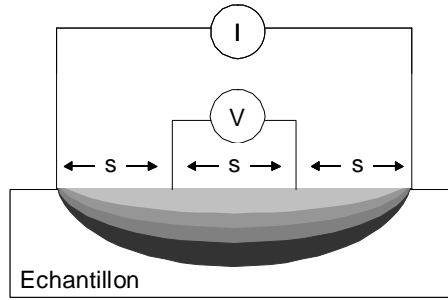
où  $\rho$  est la résistivité moyenne de la piste.

Le rapport  $L/W$  peut être considéré comme un “nombre de carrés” et le rapport  $\rho/e$  est nommé résistance par carré  $R_s$  en  $\Omega/\square$  (nombre d'ohm par carré). Pour les dispositifs,  $L$  et  $W$  sont caractérisés par le dessin des masques.



**Figure II.1 - Schéma représentant une piste conductrice de longueur  $L$ , de largeur  $W$  et d'épaisseur  $e$ .**

Pour mesurer la résistance, la méthode la plus utilisée est la méthode 4 pointes (Figure II.2). Elle implique que l'épaisseur du film soit négligeable devant les autres dimensions. Quatre pointes alignées et à égale distance les unes des autres pénètrent le matériau avec une certaine profondeur dépendante du type de pointes utilisées. Un courant  $I$  de valeur connue est appliqué entre la première et la dernière pointe. La tension  $V$  est mesurée avec un voltmètre entre les deux pointes centrales.



**Figure II.2 - Représentation schématique du dispositif expérimental de la mesure de résistance par la méthode 4 pointes. Les points sont équidistants d'une distance  $s$ .**

La loi d'Ohm donne l'expression de la résistance du matériau traversé par un courant :

$$\frac{V}{I} = K \cdot R_s \quad (\text{II.2})$$

$K$  est un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie bidimensionnelle (forme des contours, position des contacts). Le coefficient  $K$  peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour quatre pointes alignées équidistantes sur une couche sans limites (considérée comme infinie) :

$$K = \frac{\log(2)}{\pi} \quad (\text{II.3})$$

avec  $1/K = 4,532$

### 1.1.2 Performances de la technique

Il s'agit d'une technique très simple puisqu'elle mesure directement la couche siliciurée : aucun motif n'est nécessaire. Si l'on considère un modèle d'une couche uniforme (ex : NiSi) formée sur le substrat silicium nous avons la relation suivante :

$$\frac{1}{R_{s_{TOTAL}}} = \frac{1}{R_{s_{NiSi}}} + \frac{1}{R_{s_{substrat}}} \quad (\text{II.4})$$

Or  $\frac{1}{R_{s_{substrat}}}$  est négligeable (de l'ordre de  $10^{-3} \Omega^{-1}$  pour un substrat dopé p). Ceci nous permet d'obtenir facilement la résistance moyenne du siliciure formé.

Cette mesure physique a l'avantage d'être en accord avec les mesures de résistances extraites des tests paramétriques (réalisées après le RTA2 et recuit additionnel nécessaire à la formation des contacts) sur composants dont les variations de la largeur de ligne  $W$  permettent notamment d'observer les effets de bords des zones à siliciurer.

### 1.1.3 Limitations pour les films minces de siliciure

Le calcul de la résistance de la couche de siliciure dans l'équation II.4 ne peut être réalisé que si la couche est homogène en épaisseur. Or, ce n'est pas le cas des siliciures de Ni(Pt). En effet le platine ne se répartit pas uniformément dans les couches de siliciure du fait de sa solubilité variable en fonction des phases en présence. Ainsi, il est difficile d'estimer la valeur exacte de la résistivité de la couche analysée par cette technique. Seules des valeurs moyennes de résistance peuvent être déterminées.

De plus, la résistivité des couches très fines mesurées dépend probablement de leur épaisseur.

Enfin, après un recuit la couche peut être formée d'un matériau polyphasé. Même dans l'hypothèse où toutes les couches se formeraient de manière planaire, on ne peut pas décorréler la résistance de chacune des couches à partir de cette technique seule. Des analyses complémentaires sont requises pour parfaire la caractérisation des couches de siliciure.

## 1.2 Diffraction par rayon X (XRD)

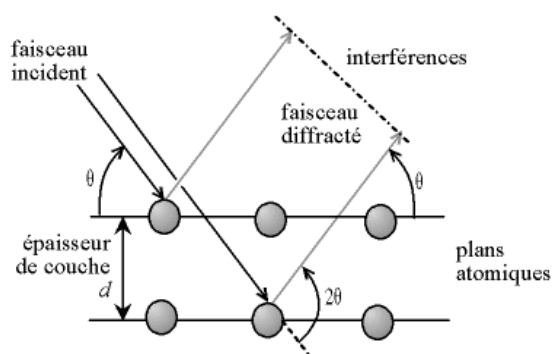
### 1.2.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (*X-Ray diffraction* – XRD) est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs orientations cristallines. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique. La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés élastiquement dans une direction donnée. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction».

Le calcul des directions dans lesquelles un signal est émis permet d'obtenir une loi très simple. Des plans imaginaires parallèles d'indices (hkl) passant par les atomes et distants d'une valeur  $d_{hkl}$  (ou distance inter-réticulaire) peuvent être tracés. Les interférences sont constructives si la loi de Bragg au premier ordre est satisfaite :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{II.5})$$

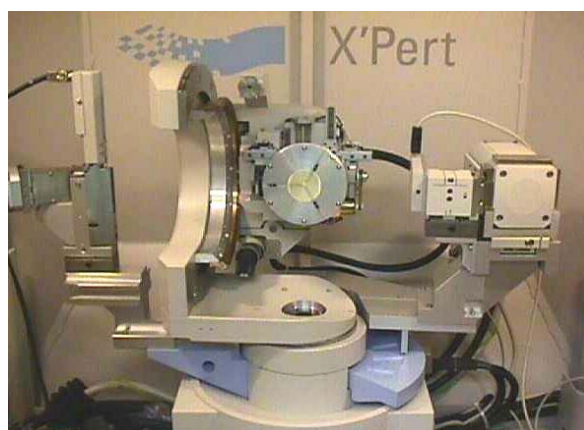
où  $\theta$  est la moitié de la déviation, et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.



**Figure II.3 – Représentation schématique de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives pour un matériau cristallin.**

### 1.2.2 Méthode expérimentale

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert MRD qui comprend principalement un tube à anticathode de cuivre, un goniomètre, un système de détection muni de fentes croisées et d'un monochromateur plan en graphite (Figure II.4).



**Figure II.4 – Photographie du diffractomètre Philips X'Pert MRD utilisé lors des études. Descriptif des trois groupes d'éléments de droite à gauche : un tube à anticathode de cuivre émetteur de rayons X, le goniomètre et système de détection**

Le détecteur se déplace pas à pas à une vitesse ajustable. Au cours de l'analyse on détecte la réflexion de plans (hkl) qui font avec la surface l'angle  $\theta$ , angle de diffraction de Bragg (compris entre  $10^\circ$  et  $65^\circ$  au cours de la rotation du détecteur).

Le processus de production des rayons X résulte du bombardement par des électrons d'une anticathode de cuivre. Lorsque les électrons arrivent au contact de la cible, ils sont ralentis et perdent une partie de leur énergie (rayonnement de freinage). L'énergie restante est communiquée aux atomes de la cible qui passent dans un état excité. Le retour à un état énergétique stable passe par un ensemble de transitions électroniques accompagnées d'émission de photons X à des énergies spécifiques à l'élément de l'anticathode (raies de fluorescence). Le rayonnement émis possède donc plusieurs longueurs d'onde caractéristiques, parmi lesquelles on distingue  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  et  $K_{\beta}$ . La longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  est la plus intense, c'est elle qui est sélectionnée lorsqu'on travaille avec un monochromateur.

Le diffractomètre se compose de quatre parties :

- Le goniomètre composé d'un socle de base sur lequel sont montés les cercles coaxiaux  $2\theta$  et  $\omega$  et d'une platine, sur laquelle est collée l'échantillon qui peut bouger en  $\phi$  et  $\psi$ . Les angles sont représentés sur la Figure II.5.

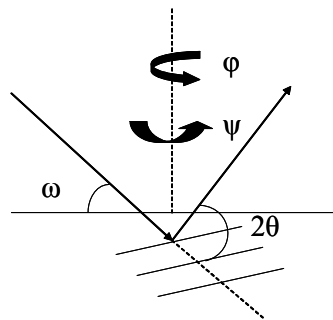


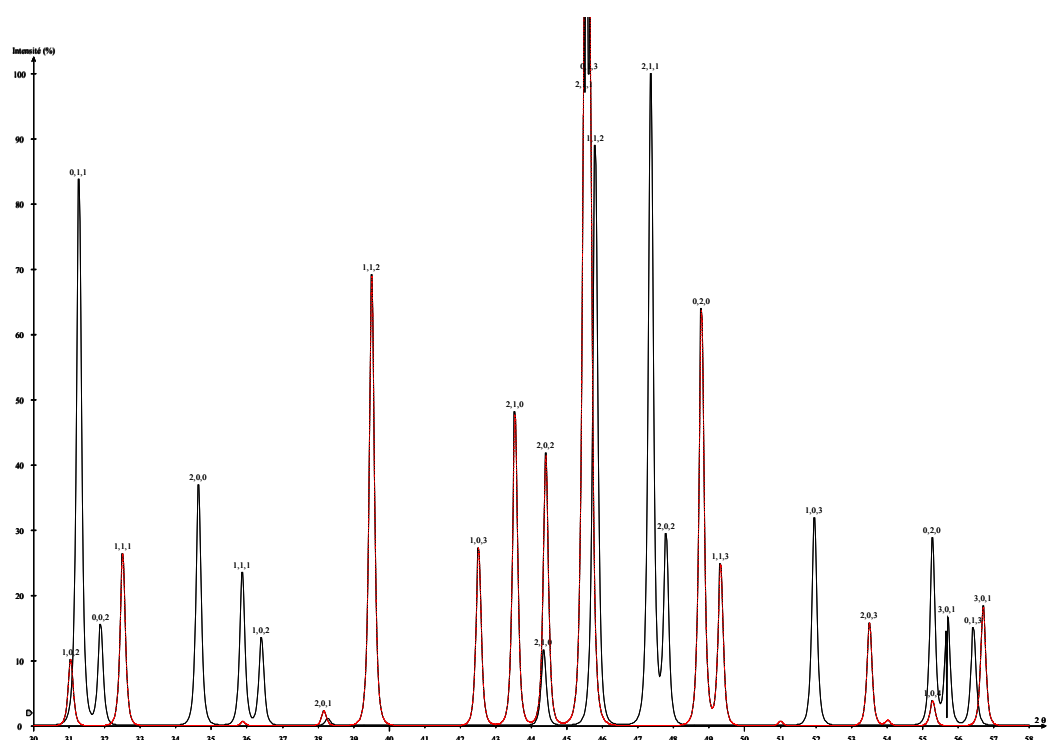
Figure II.5 - Représentation des angles  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  et  $\psi$  dans l'espace réel.

- Les optiques « avant » ou optiques primaires : elles permettent de contrôler la divergence angulaire et de sélectionner une longueur d'onde à partir du spectre émis par la source. Elles sont attachées de façon rigide au socle du goniomètre et un alignement est fait pour que le faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon soit horizontal et intercepte l'axe vertical du diffractomètre.
- Le porte échantillon : il est attaché au cercle  $\omega$ , ce qui lui permet de tourner autour de l'axe vertical du diffractomètre.

- Les optiques « arrière » ou optiques secondaires : il s'agit de fentes dont l'ouverture est déterminée de façon à limiter le bruit de fond entrant dans le détecteur tout en ne perdant pas trop d'intensité diffractée. L'ouverture détermine aussi la résolution dans l'espace réciproque. Suite à ses fentes un monochromateur en graphite est placé pour diminuer l'influence de la raie  $K_{\beta}$ .

### 1.2.3 Les contraintes d'analyse de films minces de siliciure de Ni(Pt)

Pour ces études, les paramètres de maille des phases étudiées sont connus. L'identification des phases lors des réactions est réalisée soit en comparant les diagrammes obtenus avec les diagrammes de poudre référencés dans la base de données JCPDS [JCPDS], soit en simulant les spectres de diffraction avec le logiciel de cristallographie « *CaRine crystallography* ». La Figure II.6 illustre les diagrammes de diffractions des phases NiSi (en noir) et Ni<sub>2</sub>Si (en rouge) réalisés à partir du logiciel « *CaRine crystallography* ».

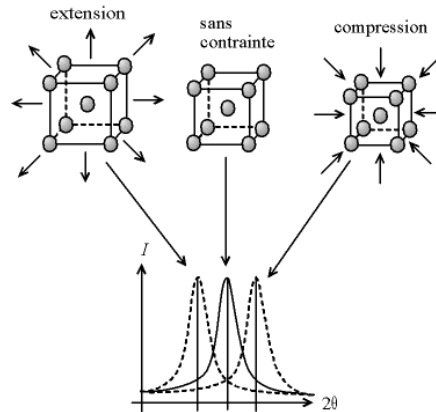


**Figure II.6 – Diagrammes de diffraction de rayons X pour les phases NiSi (spectre noir) et Ni<sub>2</sub>Si (spectre rouge) pour  $\lambda=1,5406\text{\AA}$  obtenus par simulation théorique à partir de *CaRine crystallography*.**

Le nombre important de phases existantes pour le système Ni/Si entraîne un recouvrement des pics de certaines phases cristallines. L'identification des phases est

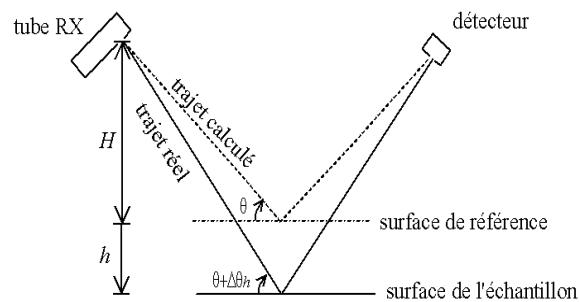
alors difficile sur certaines plages angulaires et nécessite des analyses complémentaires.

Le déplacement d'une raie hkl donnée peut rendre encore plus difficile l'identification d'une phase. Les variations angulaires de la raie peuvent être dues à la présence de platine en solution [vanDal04]. Cette variation peut aussi provenir des variations de contraintes internes du matériau (Figure II.7).



**Figure II.7 – Variation des spectres  $0-2\theta$  en fonction des contraintes internes de l'échantillon.**

Les imprécisions de mesures peuvent aussi être à l'origine de ce déplacement : La surface analysée de l'échantillon doit se trouver au centre du goniomètre. Si la surface analysée se trouve au-dessus ou en dessous de ce niveau, cela va entraîner un décalage des pics.



**Figure II.8 - Ecart sur la position du pic en fonction du réglage de la hauteur de l'échantillon.**

Les couches de siliciures analysées sont très minces (20 nm). La quantité de matière pouvant être diffractée est faible, donc les pics sont de faibles intensités et sont souvent parasités par un bruit de fond. Une acquisition du signal suffisamment longue permet de s'affranchir de cet effet. Enfin, de nombreuses raies parasites

provenant de l'expérience en elle-même ou encore du substrat de silicium gêne l'identification des pics des phases siliciurées.

Enfin, l'orientation préférentielle des grains de siliciures, la texture, modifie l'intensité diffractée en géométrie symétrique. Lavoie et Detavernier ont étudié en détail la texture du siliciure de nickel grâce à un rayonnement synchrotron [Detavernier04].

Ce type d'étude ne donne de résultats significatifs que pour une source de rayons X comme les synchrotrons dont l'intensité et l'énergie sont suffisamment importantes afin d'obtenir une réponse des couches de siliciures analysées. La production des rayons X est différente des sources utilisées en laboratoire : des électrons, émis par un canon à électrons, sont accélérés dans un accélérateur linéaire puis rejoignent un accélérateur circulaire qui les accélère jusqu'à une vitesse proche de celle de la lumière. Lorsqu'ils atteignent une énergie de 6 GeV, ils sont injectés dans l'anneau de stockage. Différents types d'aimants se trouvent tout le long de l'anneau de stockage dont les aimants de courbure. Sous leurs effets, les électrons sont déviés de plusieurs degrés et émettent des rayons X, la lumière synchrotron, dans une direction tangente au rayon de courbure. Afin d'obtenir un rayonnement intense, la ligne D2AM de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) a servi pour des analyses de diffraction de rayon X de couches de siliciure de Ni(Pt).

### **1.3 Réflectivité des rayons X (XRR)**

La mesure des épaisseurs des phases formées après dépôt et recuit est cruciale en microélectronique. L'évaluation de la rugosité d'interfaces est également importante pour la compréhension et le contrôle des propriétés physiques.

La diffraction des rayons X aux petits angles d'incidence (réflectivité) conduit à l'observation de franges d'interférence qui permettent de mesurer l'épaisseur de couches minces déposées sur un substrat dans la gamme des épaisseurs de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Cette technique donne également accès à une mesure de la rugosité de la surface et des différentes interfaces. Ces franges d'interférences ont tout d'abord été décrites par Kiessig dans le cadre d'une approche optique [Kiessig31].

Lorsque l'échantillon se compose de plusieurs phases, l'analyse des courbes de réflectivité des rayons X (*X-Ray reflectivity* - XRR) est complexe car elle fait



intervenir de nombreux paramètres dont l'épaisseur de chaque phase ainsi que la rugosité de chaque interface.

### 1.3.1 L'approche optique des rayons X

Lorsque l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon est très faible, on se place dans l'approximation du continuum électronique. L'évolution de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence sur la surface réfléchissante est alors traitée comme un problème classique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un dioptré plan.

L'indice de réfraction complexe ( $n$ ) dépend essentiellement de la densité atomique moyenne ( $d$ ), du facteur de diffusion atomique moyen ( $f$ ) du matériau et de la longueur d'onde utilisée [Waren68]. En considérant le rayon classique de l'électron ( $r_e$ ), le vecteur d'onde incident ( $k_0 = 2\pi/\lambda$ ) et le facteur de diffusion atomique complexe ( $f = f_0 + f' + if''$ ), l'indice de réfraction s'écrit :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{II.6})$$

avec  $\delta$  le décrément à l'unité de l'indice de réfraction et  $\beta$  le coefficient d'extinction tels que :

$$\delta = d \cdot (f_0 + f') \cdot r_e \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{et } \beta = d \cdot f'' \cdot r_e \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (\text{II.8})$$

Aux petits angles et loin des seuils d'absorption, ( $f_0 + f'$ ) est peu différent du nombre atomique  $Z$  de l'élément considéré, et  $\beta$  est directement dépendant de son coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  :

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (\text{II.9})$$

### 1.3.2 Réflexion sur une surface simple

L'analyse d'un échantillon multi-couches est basée sur la transmission et la réflexion du faisceau incident à la traversée des différentes interfaces.

L'indice de réfraction pour les rayons X est inférieur à l'unité. En considérant les lois de Descartes ( $n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2$ ) l'angle de réflexion critique  $\theta_c$  en deçà duquel la réflexion est totale s'écrit, en première approximation :

$$\theta_c = \sqrt{2(\delta^2 + \beta^2)^{1/2}} \approx \sqrt{2\delta} \quad (\text{II.10})$$

en négligeant la partie imaginaire de l'indice de réfraction optique ( $\beta \ll \delta$ ).

### 1.3.3 Apparition des franges

L'interférence entre les rayons X réfléchis par les deux faces d'une couche donne lieu à des modulations d'intensité. La façon dont les ondes sont réfléchies ou transmises dépend de la nature de l'interface et de l'épaisseur de la couche. Pour un faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  connue, on peut ainsi déterminer l'épaisseur  $e$  de la couche à partir de la période angulaire  $\Delta\theta$  des oscillations [Brunel96] par :

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2e} \quad (\text{II.11})$$

Les rugosités de surface et d'interface se traduisent respectivement par une décroissance exponentielle de l'intensité moyenne et une atténuation de l'amplitude des oscillations. Il est donc possible de déterminer ces grandeurs à partir de l'analyse de l'intensité des franges d'interférences observées.

Dans le cas d'un spectre de réflexion sur un échantillon composé de plusieurs couches, le même principe est appliqué, en traitant les interférences observées comme une superposition des effets induits par les différentes couches et leurs interfaces.

## 1.4 Mesure par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique (non destructive) fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'interprétation de ce changement permet de remonter aux propriétés physiques de l'échantillon : épaisseurs d'empilements de couches minces ou composition chimiques, indices optiques, ...

#### 1.4.1 Principe de la mesure :

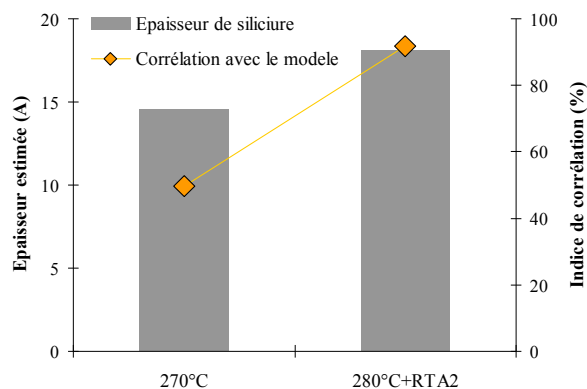
Une onde plane monochromatique homogène polarisée rectilignement (d'une composante parallèle et d'une composante perpendiculaire au plan d'incidence) éclairant la surface plane d'un matériau homogène, isotrope et absorbant sous une incidence  $\varphi \neq 0$  est réfléchi sous forme d'une onde plane polarisée elliptiquement.

L'ellipsométrie consiste à mesurer l'ellipticité de l'onde réfléchi. Les mesures réalisées permettent d'obtenir la constante diélectrique complexe du matériau et l'indice de réfraction nécessaire à la détermination de l'épaisseur de la couche analysée.

On constate expérimentalement que l'état de la polarisation de l'onde réfléchi dépend de la structure physique et chimique de l'interface réfléchissante qui peut avoir une structure et une composition différentes de celles du matériau en volume. L'ellipsométrie est donc une technique qui permet de caractériser les modifications physiques et chimiques que l'interface et le film mince peuvent subir. Industriellement, l'ellipsométrie est par exemple utilisée pour caractériser et mesurer l'épaisseur des couches minces d'oxyde, de nitrure ou de siliciure formées pour la fabrication des circuits intégrés.

#### 1.4.2 Les différents indices optiques des couches de siliciure

En fonction du type de siliciures formés et du substrat sur lequel l'analyse est effectuée, l'indice optique de la couche mesurée change. Aussi le modèle établi permettant d'estimer l'épaisseur de la couche de NiSi(Pt) permet difficilement d'estimer l'épaisseur d'un siliciure riche en nickel (de type  $\text{Ni}_2\text{Si}$  par exemple). Pour des recuits à basse température, typiquement inférieure à  $280^\circ\text{C}$ , les siliciures formés sont généralement riches en nickel. Ainsi, comme on peut le voir dans la Figure II.9, pour de tels recuits l'indice de corrélation entre le modèle établi et le spectre obtenu est très mauvais, autour de 50%. Cet indice est supérieur à 85% quand le siliciure est analysé après le RTA2, soit après la formation de la phase NiSi (Figure II.9).



**Figure II.9 – Épaisseur de siliciure estimée en fonction du ou des recuits appliqués. Pour les phases riches en nickel (recuit 270°C) la corrélation entre le spectre expérimental et le modèle permettant d’estimer l’épaisseur de la couche est mauvaise. Inversement quand la couche est majoritairement formée de NiSi, le modèle et le spectre coïncident.**

Pour éviter les erreurs, la mesure de l’épaisseur des couches par ellipsométrie n’est utilisée que dans les cas où le substrat est du silicium non dopé et après le RTA2 (le siliciure formé est alors la phase NiSi) permettant d’obtenir de manière non destructive l’épaisseur de la couche de NiSi.

## 1.5 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope* - AFM) est un microscope à sonde locale qui permet de déterminer la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. La topographie est alors déduite de la déflexion (ou de l'amplitude de vibration) du levier qui dépend elle-même des forces (ou du gradient de force) exercées entre les atomes de la surface et de la pointe. Les forces en présence, qui dépendent principalement de la distance entre la pointe et la surface, peuvent être de type électrostatique, magnétique, van der Waals, capillaire ou coulombienne. La distance pointe-surface aura donc un effet important sur la résolution de la mesure topographique.

L’intérêt de cette technique est sa résolution élevée. Les résolutions latérales sont de l’ordre du quelques nanomètres tandis que les résolutions verticales sont inférieures au nanomètre.

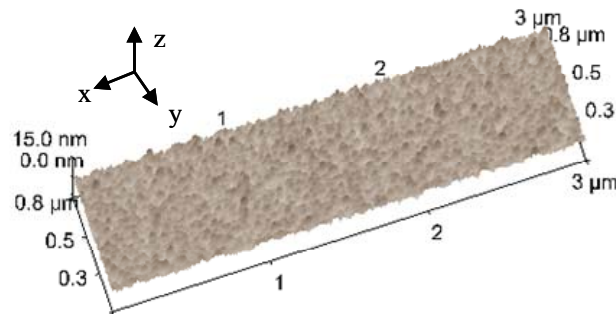
Dans notre étude, l’AFM a été utilisé pour déterminer les propriétés morphologiques des films minces. Deux paramètres ont été caractérisés :

- l'excursion (*Pic-to-Valley*) représentant la différence entre le point le plus haut et le plus bas mesurés sur la surface ;
- la moyenne quadratique de la rugosité, nommée *RMS* (*Root Mean Square*), définie selon la relation :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{moyen})^2}{N}} \quad (II.12)$$

où  $Z_i$ ,  $Z_{moyen}$  et  $N$  définissent respectivement la hauteur locale, la hauteur moyenne de la surface caractérisée et le nombre de points mesurés.

Cette technique permet de déterminer l'évolution de la topographie de surface des couches minces de siliciure en fonction de différents paramètres de formation (type de dopage du substrat, préparation de surface ou recuit). Pour chaque échantillon, la surface d'analyse est un carré de  $3\mu\text{m}$  de côté. La rugosité des échantillons est définie par des variations de la topographie et donc de contraste au niveau du profil AFM (Figure II.10).



**Figure II.10 - Cartographie par AFM d'une couche de siliciure (NiSi) sur substrat dopé n.**

La résolution de l'appareil correspond essentiellement à la dimension du sommet de la pointe (rayon de courbure). L'AFM utilise principalement des forces répulsives, c'est-à-dire du contact. Dans le mode « standard » d'utilisation (mode *tapping*), puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent moins vite, et des pointes très fines peuvent être utilisées (de l'ordre d'une dizaine de nm). La résolution latérale est donc de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'angström.

## 1.6 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Le microscope électronique en transmission (*Transmission Electron Microscope* - TEM) à haute résolution est actuellement l'outil le plus puissant disponible pour explorer la structure cristallographique et chimique de la matière solide à une échelle atomique. Lors de la réaction d'un film métallique nanométrique avec un substrat de silicium, un certain nombre de phases apparaissent avec des épaisseurs faibles de l'ordre de 2 à 5 nm.

Afin de caractériser la structure des phases et les interfaces formées, mais aussi d'observer en deux dimensions des détails allant jusqu'aux arrangements des colonnes atomiques, la microscopie électronique à transmission a été utilisée. D'autres techniques d'utilisation du TEM comme la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX – *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) ou la spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS – *Electron Energy loss Spectroscopy*) permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'objet observé.

Le TEM est le seul outil capable actuellement de renseigner sur la structure et la distribution des éléments dans une couche de siliciure nanométrique dans un environnement tridimensionnel CMOS.

### 1.6.1 Principe de la microscopie électronique en transmission

Le principe de base consiste à éclairer l'échantillon avec un faisceau d'électrons d'énergie constante de l'ordre d'une centaine de kiloélectron-volts (100 à 200 keV) et de dispersion en énergie 0,7 eV (cas d'une source FEG - *Field Emission Gun*). Il existe deux modes principaux d'utilisation du microscope :

- le TEM classique à faisceau parallèle pour l'imagerie, TEM haute résolution (HRTEM) et filtré en énergie (EFTEM).
- la microscopie électronique à balayage en transmission (*Scanning Transmission Electron Microscopy* - STEM) : sonde fine focalisée et balayée qui permet l'imagerie STEM (*Z contrast*), HRSTEM ainsi que les modes STEM couplés avec la spectroscopie EDX ou EELS que l'on qualifie de STEM analytique.

Ces faisceaux parallèles (TEM) ou focalisés (STEM) sur l'échantillon mince sont obtenus par un système d'illumination à plusieurs condenseurs (composé de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes). Ce système permet de varier le

courant du faisceau électronique (10 pA à 30 nA) et la taille de la zone illuminée (du dixième de nanomètres à quelques dizaines de micron).

#### 1.6.1.1 Mode diffraction

En TEM, la relation de Bragg s'applique à la diffraction des électrons avec deux particularités :

- La longueur d'onde ( $\lambda$ ) des électrons est très petite par rapport aux paramètres cristallins. Les angles de diffraction ( $\theta$ ) sont donc très petits et la condition de Bragg devient :

$$2\theta = \frac{n \cdot \lambda}{d_{hkl}} \quad (\text{II.13})$$

avec  $d_{hkl}$  la distance entre les plans  $\{hkl\}$ .

- Les échantillons sont très minces et dans le cas d'un monocristal, les domaines de diffraction ont la forme de fins bâtonnets perpendiculaires à la direction d'amincissement.

Pour observer une réflexion d'indice  $hkl$ , il faut que la sphère d'Ewald coupe le réseau réciproque. La faible courbure de la sphère d'Ewald<sup>1</sup> et la forme des domaines de diffraction entraînent un grand nombre de réflexions simultanées qui forment le diagramme de diffraction. Si le faisceau incident est orienté suivant une direction  $[u \ v \ w]$ , le diagramme de diffraction est une partie du plan réciproque  $(u \ v \ w)^*$  qui passe par l'origine. Sur le cliché de diffraction TEM les distances inter-réticulaires correspondant à une réflexion  $(hkl)$  sont données par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{L \cdot \lambda}{R} \quad (\text{II.14})$$

où  $L$  est la longueur de caméra choisie sur le microscope (ex : 200 mm) et  $R$  la distance mesurée de la tache de diffraction au centre du diagramme de diffraction.

Les diagrammes de diffraction permettent de caractériser les phases cristallines formées.

<sup>1</sup> Le rayon de la sphère d'Ewald ( $1/\lambda$ ) est grand devant les distances entre les nœuds dans le réseau réciproque.

#### 1.6.1.2 Mode imagerie

L'image de l'échantillon est formée soit à partir du faisceau transmis dit « champ clair », soit à partir du faisceau diffracté dit « champ sombre ». Le contraste de l'image dépend essentiellement de la nature des atomes rencontrés (plus ou moins lourds), de l'épaisseur de l'échantillon et de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau.

En champ clair, deux mécanismes principaux vont être à l'origine des contrastes observés :

- L'absorption des électrons : les zones les plus absorbantes ou les plus épaisses apparaissent noires.
- Les réflexions cristallines : lorsqu'un défaut amène localement le réseau qui est dans son voisinage dans une position de Bragg, l'image y est alors plus sombre puisque l'amplitude du faisceau transmis est diminuée par la formation des faisceaux réfléchis.

Les parties qui ne sont pas en positions de diffraction transmettent bien les électrons et vont apparaître d'autant plus claires que ces zones sont composées d'éléments légers.

En mode TEM imagerie classique c'est la pièce polaire objectif qui réalise l'étape critique d'agrandissement de l'image de l'échantillon et ses performances définissent la résolution théorique du microscope (0,23 nm pour le TECNAI de Crolles). Le faisceau électronique transmis à travers l'échantillon est projeté sur l'écran du microscope ou sur un capteur d'image (émulsion sensible aux électrons ou camera CCD). On peut visualiser soit le cliché de diffraction (mode diffraction) soit l'image agrandie de l'échantillon grâce à un système de lentilles de projection (quatre lentilles).

En mode STEM (image balayée et synchronisée) c'est aussi la pièce polaire objectif qui réalise la focalisation finale et ces performances déterminent la taille de sonde minimum (0,2 nm pour la TECNAI de Crolles). Pour l'image STEM, on utilise des détecteurs annulaires qui captent le cliché de diffraction dont on peut faire varier le grandissement. Ceci permet de varier le contraste de l'image STEM par le choix de la détection des électrons selon leur angle de diffusion. Par exemple, si l'angle de détection est élevé (50 à 100 mrad) l'image obtenue correspond au contraste de matériau en fonction du numéro atomique des éléments le composant (*Z contrast*).



L'imagerie HRSTEM (résolution atomique) est possible dans les microscopes à pièce polaire haute résolution ou équipé d'un correcteur d'aberration de sonde comme le TITAN (résolution 0,1 nm) utilisé pour l'observation des grains de  $\text{Ni}_x\text{Si}$  lors de l'étude de la migration anormale du nickel. Le mode STEM est utilisé pour les analyses spectroscopiques EDX et EELS qui permettent des analyses point par point, profils le long d'une ligne ou cartographie (un spectre par pixel stocké).

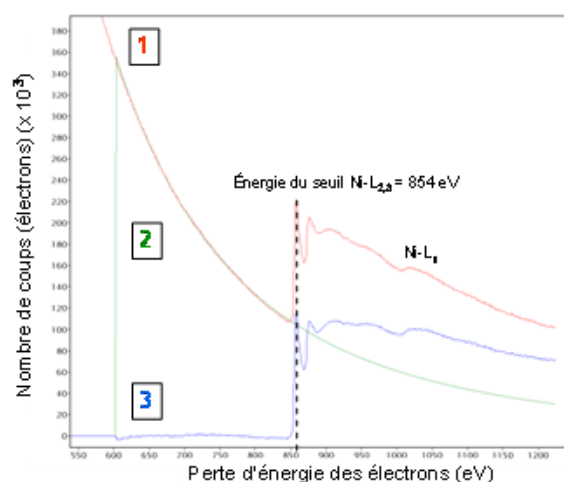
### 1.6.2 Analyse dispersive des rayons X

La microscopie électronique en transmission est associée en général à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) qui donne des informations sur la composition chimique de l'objet observé. L'interaction inélastique entre les électrons primaires et les électrons liés aux atomes produit des rayons X. L'analyse des raies caractéristiques de chaque élément permet de déterminer la composition chimique du matériau et constitue la spectrométrie de dispersion des rayons X. Bien qu'intéressante d'un point de vue qualitatif (le seuil de détection des éléments est très bas), cette technique offre une plus mauvaise résolution spatiale que l'analyse par spectrométrie de perte d'énergie électronique. Ces deux analyses doivent être utilisées de manière complémentaire pour l'analyse de couches siliciurées dans un environnement CMOS.

### 1.6.3 Analyse par spectroscopie de perte d'énergie électronique (STEM – EELS)

Cette technique d'analyse complémentaire repose sur la mesure des pertes d'énergie inélastiques d'un faisceau d'électrons monochromatique à la traversée d'un échantillon mince. Les principaux éléments observés à l'aide de cette technique sont le silicium, le nickel et le platine.

Les profils d'analyses élémentaires ne permettent pas d'obtenir lors d'une seule analyse ces trois éléments. La Figure II.11 présente les spectres du nickel extraits de l'analyse d'un échantillon de siliciure à partir d'une analyse STEM-EELS.



**Figure II.11 – Spectre de perte d'énergie du nickel pour un échantillon de siliciure de nickel-platine. 1) Spectre brut (en rouge) obtenu ; 2) Extrapolation du fond (loi  $A/E^{(-r)}$ ) ; 3) Seuil extrait du fond pour le Ni-L<sub>2,3</sub>.**

Le spectromètre doit être réglé sur la fenêtre [200, 1200] eV pour acquérir les pics (ou seuils) du nickel et sur la fenêtre [1500, 2500] eV pour intercepter le silicium et le platine. L'acquisition du profil de platine ne permet pas d'observer simultanément le profil de nickel. Il est donc difficile d'interpréter la répartition du platine dans la couche de siliciure. Pour ce faire le fond continu du spectre est choisi à une énergie (1800 eV) un peu plus basse que le pic du silicium (1840 eV) et du platine (2150 eV). Ce fond continu contient une forte contribution de la queue de la transition du nickel (850 eV). Par la suite, pour les analyses EELS présentées, le signal en amont du pic du silicium est supposé représentatif des variations du nickel dans la couche permettant d'observer les interfaces de la couche de siliciure et donc de mieux localiser la position du platine au sein du siliciure.

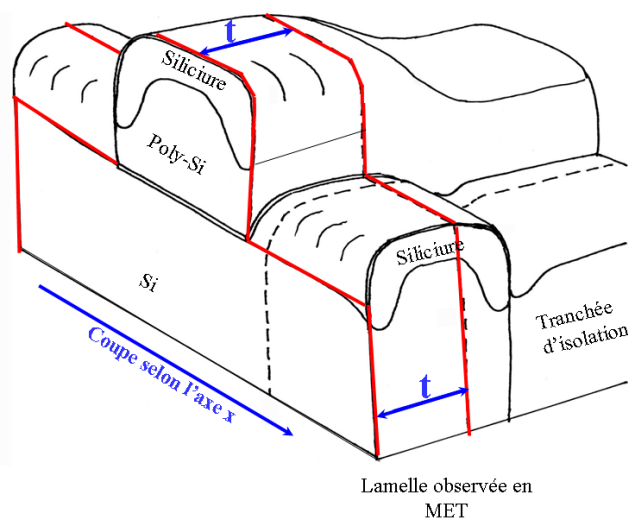
#### 1.6.4 Préparation des échantillons

Lors des analyses TEM, la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau est très faible, il est donc nécessaire d'amincir les échantillons avant de les observer au microscope. Deux méthodes principales de préparation sont connues : soit la préparation de surface par polissage mécanique suivie d'un amincissement ionique, soit une méthode qui consiste à préparer des lames par faisceau d'ions focalisés (*Focused Ion Beam* - FIB).

Les échantillons ont été préparés pour des observations en vue transverse. Pour cela, des lamelles minces ont été préparées par FIB. L'équipement FIB est constitué d'une colonne ionique montée sur un microscope électronique à balayage. Le faisceau

d'ions permet d'une part d'usiner l'échantillon et d'autre part, de faire une image soit électronique, soit ionique (selon les détecteurs à disposition) pour contrôler l'usinage. La gravure ionique est suivie in-situ grâce au microscope électronique. Les FIB fonctionnent généralement avec des ions gallium d'énergie comprise entre 1,5 et 30 keV. Le diamètre de la sonde ionique est de l'ordre de 20 nm. Après avoir sélectionné la zone d'intérêt grâce au FIB, il est impératif de déposer à sa surface une couche de protection (en platine ou carbone) d'environ un micron d'épaisseur pour protéger la surface du matériau pendant l'amincissement. Le FIB peut être équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lamelle.

L'usinage ionique est réalisé d'abord avec un faisceau d'ions de 20 à 30 keV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon. Deux tranchées déterminent les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt pour se rapprocher jusqu'à ne laisser entre elles qu'une lamelle d'épaisseur nanométrique à l'endroit souhaité (70 nm). La Figure II.12 présente le schéma de préparation d'une lamelle pour l'observation TEM d'un transistor CMOS dans son environnement tridimensionnel.

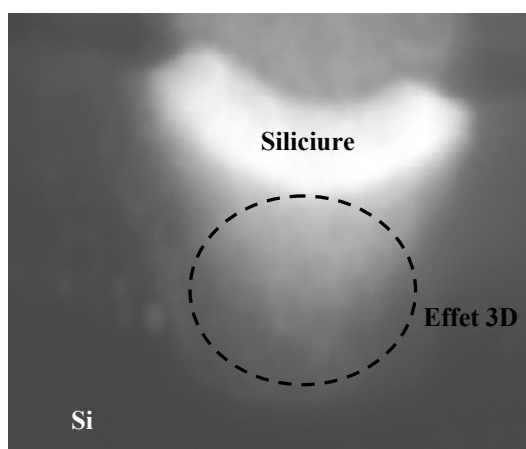


**Figure II.12 – Représentation schématique de la coupe d'une lamelle d'un transistor CMOS perpendiculairement aux lignes de polysilicium pour observations TEM. La position de la lamelle est choisie pour diminuer les effets de bords des zones à siliciurer.**

La largeur et la profondeur des tranchées autour de la lamelle sont généralement d'une dizaine de microns.

Les difficultés d'interprétation des analyses TEM résident principalement dans les perturbations des mesures par des effets tridimensionnels. Le siliciure n'est pas

uniforme dans la profondeur de la lamelle préparée (Figure II.12). Le siliciure plus profond mais présent seulement sur une certaine zone est difficilement identifiable.



**Figure II.13 – Représentation de l'effet tridimensionnel de la répartition du siliciure dans les zones actives siliciurées.**

La Figure II.13 permet d'appréhender ce phénomène qui est à prendre en compte pour l'interprétation des résultats TEM des zones siliciurées.

## **2 Analyses chimiques**

### **2.1 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)**

La spectroscopie de masse d'ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectrometry* – SIMS) permet de déterminer la concentration atomique des éléments présents dans la couche de siliciure durant la pulvérisation de celle-ci. La répartition des éléments selon la profondeur dans le film est ainsi estimée.

#### **2.1.1 Principe de la mesure**

Un faisceau d'ions primaires est utilisé pour pulvériser localement les couches analysées. Les ions primaires sont produits par une source « solide » produisant les ions  $\text{Cs}^+$  utilisés dans cette étude. L'interaction entre les ions et la matière induit l'émission d'ions secondaires positifs ou négatifs. Grâce à un spectromètre de masse, la composition des ions émis est déterminée de façon qualitative et quantitative en fonction de la profondeur de l'analyse.

Le nombre moyen d'atomes pulvérisés, par les ions du faisceau primaire, est appelé par le taux de pulvérisation  $Y$ . Ce taux dépend principalement du matériau, de l'énergie d'impact et de l'angle d'incidence du faisceau sur la surface à analyser ; il varie donc à chaque interface rencontrée. La variable  $\varphi_p$  (en at./cm<sup>2</sup>) définit la dose d'ions primaires reçue. La surface d'un échantillon de densité  $\rho_m$  (en at./cm<sup>3</sup>) est exposée à une dose élémentaire  $d\varphi_p$ . Une dose élémentaire  $d\varphi_m$  sera pulvérisée telle que :

$$d\varphi_m = Y * d\varphi_p \quad (\text{II.15})$$

Une épaisseur élémentaire  $dz$  et une vitesse d'érosion  $v$  y sont associées, définies par :

$$dz = d\varphi_p * Y / \rho_m \quad (\text{II.16})$$

$$v = dz / d\varphi_p = Y / \rho_m \quad (\text{II.17})$$

En pratique, il est généralement supposé que la vitesse d'érosion dans une matrice est constante, la calibration de la profondeur se fait alors par une méthode directe. En fin d'analyse la profondeur du cratère, qui est de forme cylindrique, correspondant à une durée d'érosion donnée est mesurée. Les mesures de cratère sont généralement effectuées par profilométrie mécanique ou optique (interférométrie).

Les profils SIMS présentés dans le Chapitre III, ont été obtenus en utilisant un faisceau d'ions primaires Cs<sup>+</sup> à faible énergie de l'ordre de 1 keV, orienté à 60° par rapport à la normale de l'échantillon, dans un vide de 5.10<sup>-9</sup> mTorr et le diamètre de la zone effectivement pulvérisée est estimé à 200 µm.

Différents ions moléculaires ont été analysés suivant l'équipement utilisé : pour le SIMS les éléments NiCs<sup>+</sup> et SiCs<sup>+</sup>. Pour les analyses de surface le Tof-SIMS (*Time of flight* SIMS) enregistre les éléments NiCs<sub>2</sub><sup>+</sup> SiCs<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Les profils SIMS sont soit exprimés en concentration atomique  $\rho$  (en at./cm<sup>3</sup>) soit en intensité relative  $I$  (en nombre de coup par seconde). La calibration directe en concentration d'une analyse est la plupart du temps impossible : généralement un échantillon étalon analysé dans des conditions identiques est utilisé en référence.

### 2.1.2 Les limitations

Les domaines d'application se limitent à des couches très minces, cependant la résolution en profondeur du SIMS peut atteindre la monocouche. La résolution en profondeur est principalement liée à l'énergie d'impact des ions primaires. Les artefacts expérimentaux à éviter sont de deux types : les phénomènes instrumentaux, et les phénomènes physiques tels que le mixage collisionnel et la rugosité soit initiale soit induite en cours de l'érosion. Les premiers sont toujours évitables en prenant des précautions d'analyse, les derniers ne le sont que par le choix de paramètres d'analyse où leurs effets sur l'analyse sont réduits. Les limites de résolution dans les meilleures conditions sont de l'ordre de 1 nm en profondeur et de  $10^{16}$  at./cm<sup>3</sup> en concentration atomique.

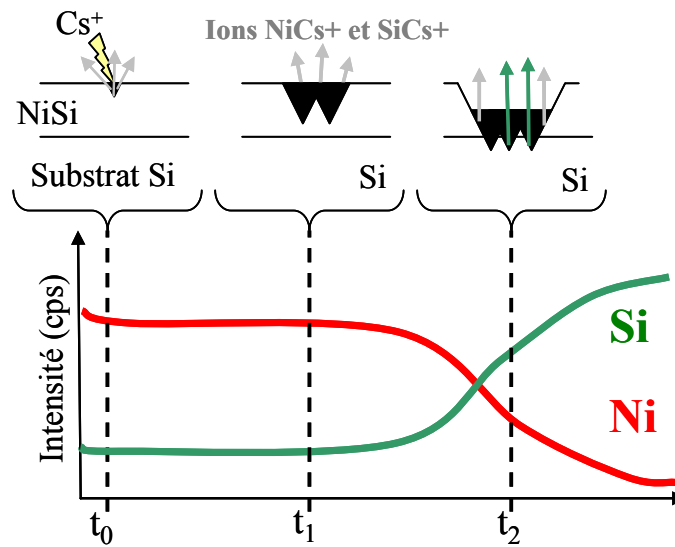
Lors du bombardement de la surface d'un échantillon, les ions Cs<sup>+</sup> sont implantés dans les premières couches atomiques de la cible. La pulvérisation des atomes du matériau analysé résulte du transfert d'énergie entre les ions implantés vers les atomes de surfaces. Une pulvérisation trop énergétique (au delà de 1 keV) peut provoquer une redistribution des espèces en dessous de la surface analysée : c'est le mixage collisionnel. Son effet modifie la résolution en profondeur de l'analyse. Ainsi pour diminuer cet effet tout en conservant une durée d'analyse raisonnable (30 min), le bombardement par les ions Cs<sup>+</sup> est effectué à une énergie de 1 keV.

Le rendement de pulvérisation varie en fonction de la composition des couches analysées. La calibration de la profondeur d'analyse n'est valable que pour un siliciure donné et non pas pour les autres couches comme la couche de TiN en surface. La couche de siliciure est considérée comme un alliage binaire de nickel et silicium. Le rapport entre les intensités obtenues pour les ions Ni et les ions Si, calculé à partir des résultats de la sonde atomique tomographique, est supposé constant.

Cependant, le rendement de pulvérisation au sein d'un même matériau est modifié en fonction de la densité atomique locale. Lors du bombardement d'un matériau polycristallin, localement, les plans cristallins rencontrés ne sont pas les mêmes et donc ne présentent pas la même densité atomique locale. De part ces disparités locales du rendement de pulvérisation, une forte rugosité dans la zone analysée est générée. De plus, la composition de la couche du siliciure polycristallin n'est pas uniforme en profondeur due notamment à la présence de grains voir couches

de siliciures différents. Ainsi, à un instant donné, les ions collectés dans le spectromètre proviennent de profondeurs différentes.

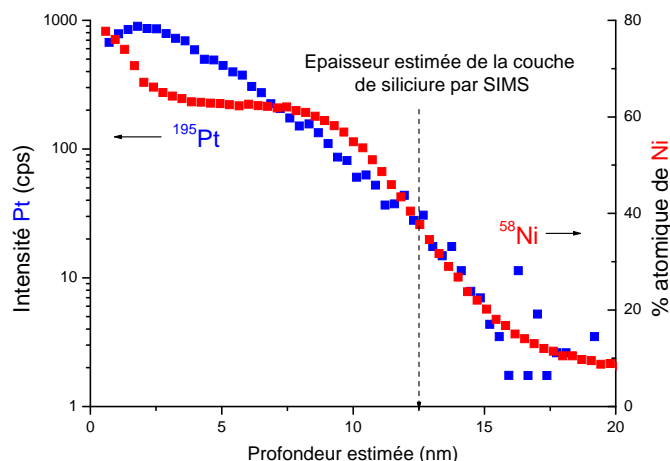
Dans les profils SIMS, la fin de la couche de siliciure correspond à la décroissance (resp. croissance) du nombre de coups par seconde enregistré pour les ions  $\text{NiCs}^+$  (resp.  $\text{SiCs}^+$ ). La Figure II.14 présente schématiquement l'influence des ions arrachés par balyage sur l'ensemble de la zone analysée en fonction du temps de l'analyse. La définition en profondeur de l'interface siliciure/silicium est altérée par la rugosité d'interface entre deux matériaux de compositions différentes.



**Figure II.14 – Représentation schématique d'un profil SIMS des éléments Ni et Si d'une couche de siliciure sur un substrat silicium. Evolution de la zone balayée par les ions et des éléments détectés durant l'érosion des atomes au temps  $t_0$ ,  $t_1$  et  $t_2$ .**

La solution consiste à ne conserver que les ions émis à proximité du centre du cratère. Cela peut être réalisé grâce à un diaphragme (le diaphragme image). Un diaphragme de diamètre nettement plus petit que le cratère est sélectionné afin d'obtenir une marge suffisante sur les flancs. En contrepartie, le signal transmis diminue en proportion de la surface du diaphragme dégradant la sensibilité.

Les profils de nickel et de platine issus de l'analyse SIMS d'une couche de siliciure sont présentés en Figure II.15.



**Figure II.15 – Profils SIMS des éléments Pt (échelle de gauche en log) et Ni (échelle de droite linéaire) en fonction de la profondeur d’analyse au sein du siliciure. Le nombre de coups détectés par seconde pour les ions Pt est représenté sur l’axe de gauche. Le pourcentage atomique des ions Ni suite à une calibration est représenté sur l’axe de droite.**

L’épaisseur de la couche de siliciure a pu être estimée plus précisément égale à 12,5 nm grâce à des échantillons de références réalisés à partir de la caractérisation par ellipsométrie et rayons X (XRR). Compte tenu de ces analyses complémentaires, la définition de l’interface siliciure/silicium déterminée mathématiquement à la profondeur d’analyse où la pente du profil de nickel est la plus élevée (dérivée maximale) permet une bonne approximation. Sur l’ensemble des profils SIMS obtenus dans cette thèse, cette approximation a été choisie.

La composition des échantillons de références servant à la calibration du SIMS a été analysée à partir d’analyses par sonde atomique tomographique.

## 2.2 Sonde Atomique Tomographique (SAT)

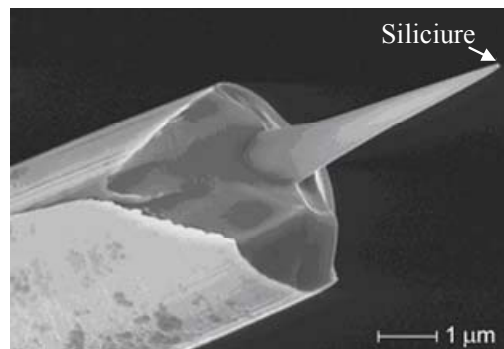
La sonde atomique tomographique est une technique quantitative qui fournit une cartographie en trois dimensions des éléments à l’échelle atomique [Thompson05]. Initialement, elle ne fonctionnait que sur les métaux mais les progrès rapides de cette technique ont ouvert son champ d’application aux matériaux semiconducteurs. Cette technique constitue plus qu’une alternative à l’analyse SIMS : c’est une avancée majeure en matière de caractérisation des matériaux.

### 2.2.1 Principe de la technique

Les échantillons sont usinés en forme de pointe par FIB comme le montre la Figure II.18. Le rayon de la pointe varie de 50 à 150 nm sur une hauteur d’environ



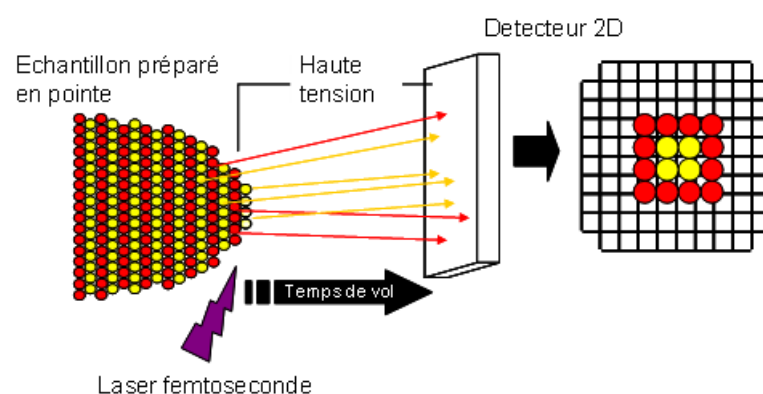
100  $\mu\text{m}$ . Son rayon de courbure au sommet de l'aiguille est de 10 à 100 nm selon le matériau.



**Figure II.16 - Préparation d'un échantillon avant analyse par sonde atomique tomographique. La pointe est usinée en réduisant successivement son diamètre.**

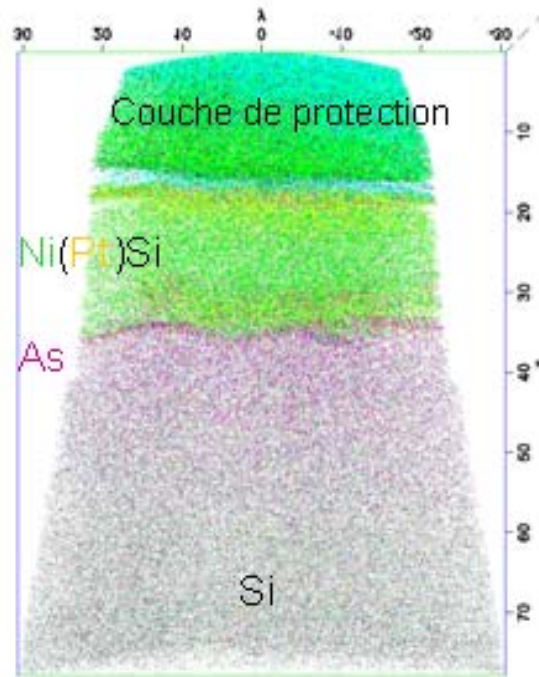
Les atomes sont évaporés et ionisés par effet de champ par impulsions laser d'une centaine de femtosecondes. Cette durée permet de détacher les atomes de matériaux semiconducteurs couche par couche. Il faut des champs très importants (de quelques dizaines de V/nm) d'où la forme de l'échantillon qui permet d'augmenter la concentration du champ tout en réduisant la surface de conduction. Le taux d'ionisation provoqué par le laser femtoseconde est de 100%.

Entre chaque impulsion, les atomes sont collectés par un détecteur (Figure II.17). Le temps de vol de l'atome permet de connaître son espèce chimique, et la position sur le détecteur informe sur sa position initiale.



**Figure II.17 – Représentation schématique du principe de fonctionnement de la sonde atomique tomographique.**

En empilant les images en deux dimensions une cartographie en trois dimensions est obtenue, manipulable par traitement informatique (Figure II.18).



**Figure II.18 – Reconstruction d’un échantillon analysé par SAT (*IMAGO scientific instrument*).**

La résolution en profondeur et latérale est d’environ 3 Å donc chaque atome est localisé avec une grande précision. Toutes les espèces chimiques et leurs isotopes sont détectés.

### 2.2.2 Gains par rapport à l’analyse SIMS

L’information donnée par la SAT est directement quantitative. La concentration d’impuretés peut être obtenue et les profils chimiques sont bien plus précis que pour les analyses SIMS puisque aucun échantillon de référence n’est nécessaire. De plus, les profils sont non seulement en profondeur mais aussi latéraux. Cette technique est parfaitement adaptée pour l’observation de ségrégations, de précipitations, d’interfaces ou de boucles de dislocations [Thompson07]. Toutefois, pour des échantillons homogènes latéralement, la limite de détection est moins bonne que pour les profils réalisés par le SIMS.

Toutes les espèces sont détectées en même temps contrairement à l’analyse SIMS où l’ion primaire doit être adapté à l’électronégativité de l’élément analysé. La durée de l’impulsion est inférieure à la durée d’interaction photon-phonon donc il n’y a pas d’échauffement du matériau. L’analyse seule ne génère pas non plus de contraintes dans les matériaux homogènes.

Le traitement informatique est relativement simple. Par exemple, les cartographies de chaque espèce peuvent être séparées et manipulées dans les trois dimensions.

### 2.2.3 Points d'amélioration

Contrairement à la technique d'analyse, la préparation par FIB engendre une amorphisation de la surface de l'échantillon plus ou moins importante en fonction de l'énergie utilisée. Même pour de basses énergies conservant une durée d'usinage acceptable, la couche amorphisée atteint environ 30 nm. Pour une pointe de 100 nm de diamètre, il resterait donc une zone exploitable de 40 nm de diamètre ce qui élève les limites de détection des impuretés. Pour pallier à ce problème des couches de protection sont déposées avant la préparation de la pointe permettant de ne pas endommager la surface de l'échantillon.

Pour les échantillons composés d'un empilement de plusieurs matériaux, l'application du fort champ électrique, peut engendrer un délaminage. Ainsi, il est particulièrement difficile d'observer des échantillons découpés dans un motif (bord de grille d'un transistor, par exemple).

Une autre difficulté apparaît avec l'analyse des transistors CMOS : la localisation des structures souhaitées. En effet, la couche de protection relativement épaisse empêche de localiser les motifs à analyser ce qui dans le cas de l'analyse de source ou drain présentant une migration anormale du nickel peut être problématique étant donné le caractère aléatoire du phénomène. Toutefois, les progrès de cette technique sont extrêmement rapides.

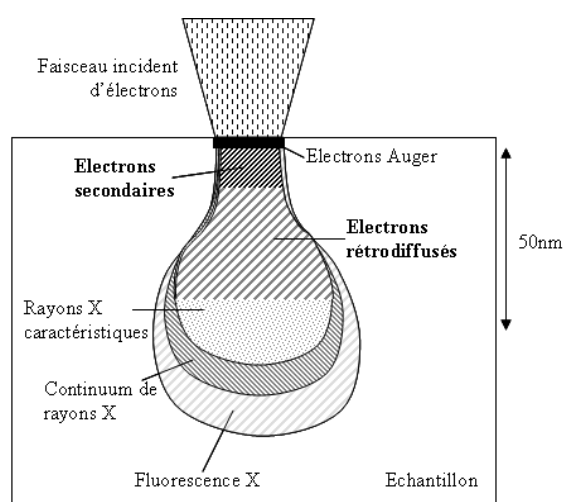
## **3 Méthode de détection de fuite de jonction sur des circuits intégrés après siliciuration**

Une méthode basée sur les variations de contraste d'images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) permet la détection des fuites électriques à grande échelle sur les circuits intégrés après positionnement des contacts (donc après siliciuration) [Liu06]. Grâce à cette technique, il n'est pas nécessaire d'attendre les résultats des tests électriques ou de rendement des puces pour avoir une information quantitative et spatiale sur les fuites des transistors.

L'équipement de détection des défauts par faisceau d'électrons utilisé à STMicroelectronics Crolles est l'eS32 de KLA-Tencor.

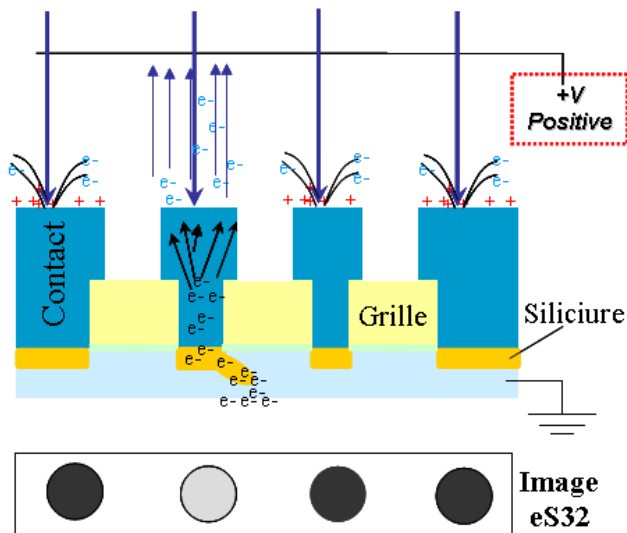
### 3.1 Principe de fonctionnement

Le principe de cette analyse est basé sur l'inspection par MEB permettant de visualiser les contrastes de potentiel à la surface de l'échantillon à partir des électrons secondaires et rétrodiffusés (Figure II.19) émis à partir des zones plus ou moins conductrices des structures. Pour un faisceau incident ayant une énergie de 1keV, la majorité des électrons rétrodiffusés et secondaires se situent dans les 50 nm, ce qui exclue toute détection de défauts de conduction des couches inférieures.



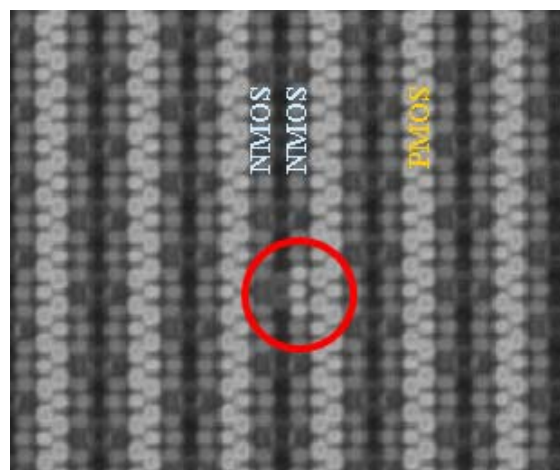
**Figure II.19 - Représentation schématique d'une poire de diffusion d'un faisceau d'électron incident.**

L'équipement eS32 est configuré pour détecter les fuites électriques provenant de défauts dans les zones actives dopées n. Le détecteur est ici polarisé à une tension positive permettant d'extraire les électrons. Le faisceau incident va charger positivement ou négativement la surface de l'échantillon suivant le type de matériau. La plaque est placée à la masse. Suivant les paramètres choisis, certains motifs apparaîtront en champ clair et d'autres en champ sombre [Ache04].



**Figure II.20 – Représentation schématique d'un contact anormalement brillant suite à la migration anormale d'une zone siliciurée.**

L'équipement stocke les images de certaines structures denses (les SRAM) et les comparent entre elles [Tan07]. Par différence de contraste sur les clichés, les fuites sont ainsi décelées et localisées. La notion de densité des structures étudiées est importante car le phénomène étant rare, un nombre important de transistors est requis pour déceler les éventuelles fuites. Ainsi, une différence de contraste en un point donné entre deux images consécutives renseigne sur la présence d'un défaut électrique. La Figure II.21 présente le résultat d'une image eS32 pour laquelle un défaut a modifié le contraste de trois contacts d'une zone siliciurée dopée n (NMOS).



**Figure II.21 - Image obtenue après inspection par eS32 d'une structure SRAM. Un défaut sous forme d'une illumination anormale est détecté, indiquant une fuite électrique pour trois contacts sur des zones dopées n (NMOS). Les contacts sur les zones dopées p (PMOS) apparaissent normalement brillants.**

Chaque défaut est potentiellement lié à un court-circuit d'un transistor et donc en toute probabilité à une migration anormale du nickel. Le cumul de l'ensemble des défauts détecté pour ces structures permet d'obtenir une statistique significative du nombre de défauts sur la plaque.

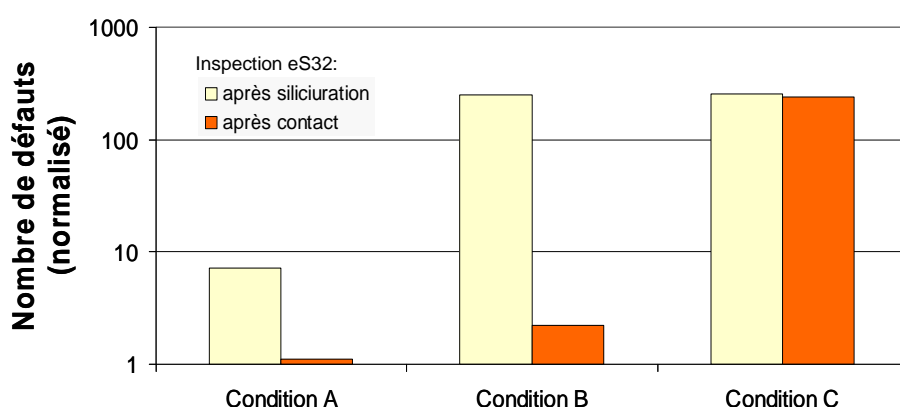
### 3.2 Les limites de la détection de défauts « statistiques »

Lorsque la majorité des transistors fuient, la technique d'inspection ne permet plus de discriminer les transistors défectueux. Le « bruit de fond » est alors trop élevé ; il n'y a pas de réponse significative de l'inspection par variation de contraste/potentiel. Ce cas peut arriver notamment lorsque plusieurs étapes de fabrication du transistor ne sont pas matures.

Les effets parasites des autres étapes de fabrication du transistor comme un mauvais alignement / ouverture des contacts sur les zones actives ou encore des implantations irrégulières peuvent venir perturber les résultats statistiques des inspections. C'est pourquoi, lorsque la migration anormale du nickel est étudiée, un minimum de maturité technologique est requis.

### 3.3 Les étapes d'inspection eS32

Les inspections eS32 après siliciure (RTA2), bien que peu précises permettent de détecter la présence de fuites de jonction attribuables à la migration anormale du nickel (Figure II.22).

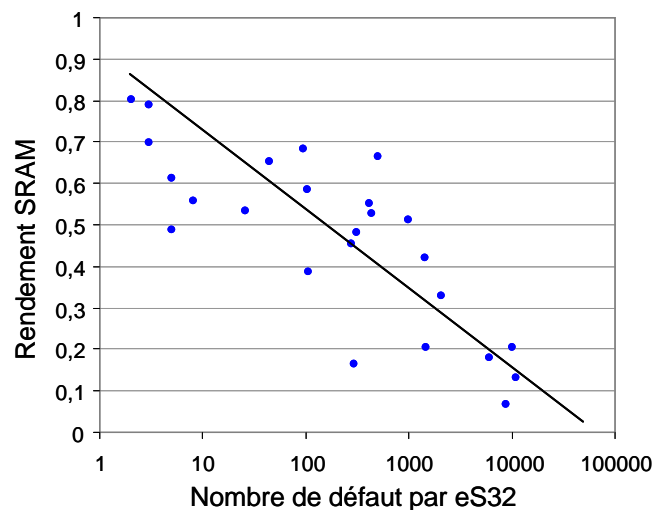


**Figure II.22 - Evolution du nombre de défauts détectés par l'eS32 après siliciuration et après contact. Quelles que soient les conditions de siliciuration, l'inspection eS32 après siliciuration détecte toujours plus de défauts qu'après contact.**

La manifestation d'un défaut après formation du siliciure se détecte par l'illumination anormale d'une ligne entière de transistors qui devient passante (brillante). En effet, toutes les grilles sont mises à une certaine tension par l'eS32 provoquant la conduction de tous les transistors. Il n'y a plus seulement quelques spots brillants comme cela est le cas lors des inspections eS32 après contacts. On dispose de l'information de la présence de fuite mais on ne peut pas précisément déterminer qu'elle est la jonction qui la génère. Ainsi, peu d'inspections ont été réalisées après formation du siliciure car la précision de localisation du défaut est faible.

L'inspection eS32 se fait le plus souvent après le positionnement des contacts tungstène (étape suivant la siliciuration). Aussi, certains défauts détectés peuvent être attribués à des problèmes liés aux étapes de formation des contacts : alignement imprécis ou mauvaise gravure du contact en particulier. L'inspection eS32 n'est donc significative du nombre de défauts lié à la migration anormale du nickel que lorsque les étapes de formation des contacts sont assez matures.

Enfin les résultats entre inspection eS32 après formation des contacts et rendements des transistors sur les plaques peuvent être comparés (Figure II.23).



**Figure II.23 – Corrélations entre le nombre de défauts détectés par eS32 après formation des contacts et les rendements de structures SRAM.**

Sensiblement aussi intéressant pour la détection des fuites et leur nature exacte, les tests électriques demandent cependant des niveaux métalliques supplémentaires par rapport à la détection des fuites par eS32 ainsi que des structures de test de grande taille adaptées.

## 4 Conclusions

La caractérisation des empilements de couches de siliciure nécessite la connaissance :

- de la répartition chimique des éléments,
- des épaisseurs des couches formées,
- des structures cristallines.

L'analyse SIMS fournit des profils de concentration en fonction de la profondeur d'érosion. Malgré un protocole établi garantissant une résolution suffisante de l'analyse pour les siliciures de couches inférieures à 20 nm ainsi qu'une caractérisation des phases formées, des problèmes inhérents au bombardement ionique ainsi que la rugosité des matériaux étudiés limitent la résolution en profondeur des analyses.

La sonde atomique permet de dépasser les limites de l'analyse SIMS en fournissant des cartographies en trois dimensions de toutes les impuretés avec une résolution atomique. Dans un futur proche, cette technique pourrait être intégrée aux instruments de mesures utilisés dans la microélectronique de manière systématique.

La résistance par carré mesurée par la méthode quatre pointes fournissait jusqu'à présent une indication fiable de la phase formée. Toutefois, pour les couches minces de siliciure et à la suite de l'introduction du platine, la mesure de la résistance de la couche est fortement parasitée.

Les analyses par rayons X (par diffraction ou réflectivité) permettent d'obtenir des renseignements significatifs sur les phases en présence. Cependant, avec la diminution de l'épaisseur des couches de siliciure, les sources de rayons X de laboratoire seules ne suffisent plus pour analyser les siliciures. Des sources très énergétiques comme celle des synchrotrons (ex : ESRF) sont requises mais moins accessibles.

C'est l'ensemble des résultats de ces analyses qui permet d'estimer le plus précisément la ou les phases formées, et la répartition des éléments comme le platine et les dopants arsenic ou phosphore.

L'inspection des défauts liés au siliciure de nickel sur les plaques avec motif permet tout d'abord d'étudier de manière statistique l'évolution du nombre de défauts en fonction des procédés de fabrication du siliciure mais aussi de localiser



précisément la ou les positions des défauts permettant des analyses plus poussées sur ces derniers.

C'est le microscope électronique à transmission qui est aujourd'hui l'outil de caractérisation le plus adapté pour l'analyse du siliciure dans son environnement CMOS. Relativement disponible sur le site de Crolles, les analyses par TEM ont permis de caractériser le matériau à base de nickel migrant anormalement sous les transistors. Ces résultats sont détaillés dans le dernier chapitre de cette thèse.

## Bibliographie

- [Ache04]** Ache A., Wu K., IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 2004.
- [Brunel96]** Brunel M., J. Physique IV C4 321, 1996.
- [vanDal04]** van Dal M., Akheyar A., Kittl J.A., Chamirian O., De Potter, M., Demeurisse C., Lauwers A., Maex, K, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 810, 2004.
- [Detavernier04]** Detavernier C. et Lavoie C., Appl. Phys. Letter vol. 84, 2004.
- [JCPDS]** Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- [Kiessig31]** Kiessig I., Ann. Phys. 5 715, 1931.
- [Liu06]** Liu H., Yeh J.H., Yang C.L., Lei S.C., Kao J.Y., Yang Y.D., Tsai M. et Tzou S.F., SPIE vol 6152, 2006.
- [Tan07]** Tan H., Tan P.K., Hendarto E., Toh S.L., Wang Q.F., Proceedong of 14<sup>th</sup> IPFA 2007.
- [Thompson05]** Thompson K., Booske J.H., Larson D.J. and Kelly T.F., Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 052108, 2005.
- [Thompson07]** Thompson K., Flaitz P.L., Ronsheim P., Larson D.J. and Kelly T.F., Science, vol. 317, p.1370-1374, 2007
- [Warren68]** Warren B.E. "X-Ray diffraction" Addison-Wesley Publishing Company, 1968.

# **Chapitre III :**

## **Formation et propriétés des films de siliciure de nickel**

---

Le but de ce chapitre est d'apporter des éléments de compréhension à la formation du siliciure de nickel à basse température et à sa stabilité thermique. Il présente les études de bases réalisées sur le siliciure de l'alliage nickel-platine (5% atomique) pour des conditions les plus proches de celles utilisées par l'industrie de la microélectronique.

Ces études visent à en dégager les principales propriétés et à identifier les paramètres clés (bilan thermique, cristallinité...) pouvant influencer le procédé de siliciuration.

Dans un premier temps, les différentes étapes de formation du siliciure pour le procédé de fabrication standard sont étudiées. Puis, des échantillons sont préparés afin de quantifier les cinétiques de formation des phases sur différents substrats. Enfin nous caractérisons plus en détail quelques paramètres qui jouent en amont sur la formation du siliciure (dopage et taille des structures à siliciurer).

---

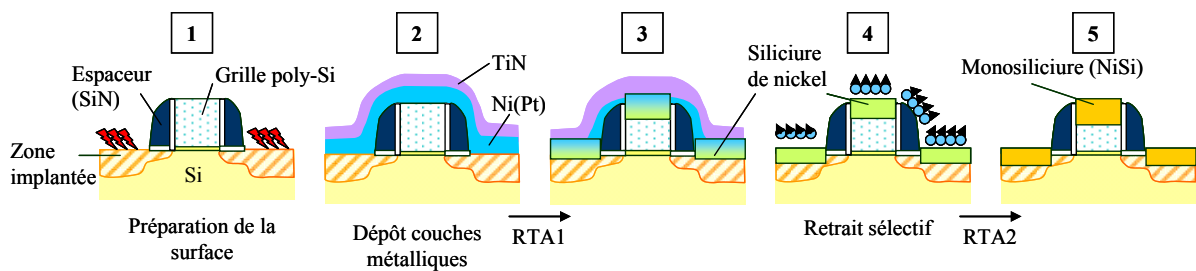


<b>Chapitre III :</b>	<b>93</b>
<b>1 Le procédé SALICIDE</b>	<b>97</b>
1.1 Préparation de surface	97
1.2 Le dépôt métallique	99
1.3 Température de recuit et type de recuit utilisé	100
1.4 Le retrait sélectif	102
<b>2 Etudes de films minces de siliciure de Ni(Pt)</b>	<b>103</b>
2.1 Structure et composition des films déposés	103
2.2 Influences des préparations de surface	105
2.2.1 Influence sur la formation des phases	106
2.2.2 Influence sur la répartition des espèces minoritaires	107
2.3 Influence de la température sur la formation du siliciure pour un film mince de Ni(Pt)	111
2.4 Etudes cinétiques de la croissance des siliciures riches en nickel	114
2.4.1 Procédure expérimentale	115
2.4.2 Description des résultats	115
2.4.3 Siliciures formés en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) déposée	123
2.5 L'introduction des dopants et leurs effets sur la formation du siliciure de Ni(Pt)	125
2.5.1 Effet des doses de dopants sur la cinétique de siliciuration du Ni(Pt)	125
2.5.2 Effets des dopants sur le siliciure : morphologie et composition	129
<b>3 Intégration du siliciure dans un environnement tridimensionnel</b>	<b>133</b>
3.1 Tests paramétriques et mesures de résistances	133
3.2 Caractérisation de lignes de siliciures	136
3.2.1 Présentation des structures	136
3.2.2 Modélisation des contraintes	137
3.2.3 Procédure expérimentale	138
3.2.4 Evolution de la formation du siliciure en fonction de la zone à siliciurer	139
3.2.5 Analyse du siliciure formé sur des lignes	140
3.3 Discussion	142
<b>4 Conclusion</b>	<b>143</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>144</b>



# 1 Le procédé SALICIDE

Le siliciure est formé par le procédé dit SALICIDE (« *Self-Aligned Silicide* ») qui permet de siliciurer simultanément les sources/drains et les grilles sans avoir besoin d'une étape additionnelle de lithographie [Lau82] tout en diminuant la résistance de contact (Chapitre I). Le principe de la siliciuration appliqué aux transistors CMOS est représenté dans la Figure III.1. Chacune des étapes présentées ci-dessous seront détaillées dans les paragraphes suivants.



**Figure III.1 – Représentation schématique des étapes du procédé SALICIDE appliquées aux transistors CMOS.**

La première étape est constituée d'une préparation de la surface du silicium avant le dépôt de la couche métallique. Le dépôt d'une fine couche (inférieur à 20nm) d'alliage de nickel-platine (5% atomique) est suivi du dépôt d'une couche de nitrure de titane (TiN). Un premier recuit (RTA1) est ensuite appliqué de façon à faire réagir le Ni(Pt) avec le silicium. Un siliciure riche en nickel est alors formé (Figure III.1 - étape 3). L'excès de nickel et la couche de TiN sont retirés par retrait sélectif chimique. Enfin la couche de siliciure subit un second recuit (RTA2) afin de transformer totalement en monosiliciure (NiSi). Bien qu'un seul recuit est nécessaire pour la formation du siliciure, industriellement le budget thermique du procédé SALICIDE est appliqué en deux fois pour éviter tout risque d'excès de siliciuration [Lu02] [Yang06].

## 1.1 Préparation de surface

Suite à l'implantation de dopants dans les sources/drains et grilles et à leur recuit d'activation, un oxyde se forme à la surface du silicium. La préparation de surface avant le dépôt métallique consiste à éliminer cette couche d'oxyde de silicium.

La présence d'un film mince d'oxyde de silicium peut favoriser la formation de la phase hautement résistive  $\text{NiSi}_2$  [Chamirian04]. Outre cet effet indésirable sur la stabilité de la

couche de NiSi, la présence d'oxyde à l'interface métal/silicium peut perturber la formation des phases siliciurées riches en nickel.

De nombreuses solutions pour diminuer son influence ont été proposées dans la littérature, dont l'insertion de couche de titane à l'interface Ni/Si [Besser07], le titane étant un piègeur de l'oxygène. Cette méthode permet d'améliorer significativement les rendements des transistors par la suppression de la couche de SiO<sub>2</sub> mais alourdi le procédé de fabrication.

Dans le contexte de cette thèse, plusieurs préparations de surface ont été étudiées afin de comprendre leurs influences sur la formation des siliciures et au-delà de leurs stabilités thermiques. Voici les préparations de surface utilisées :

- **Désoxydation par voie chimique à base d'acide fluorhydrique** (HF concentré à 1% massique) gravant la couche d'oxyde de silicium et éliminant les contaminants incorporés dans cette couche selon la réaction suivante :



L'équipement permettant le nettoyage chimique est séparé de l'équipement de dépôt. Il y a donc une mise à l'air et un délai d'exposition à prendre en compte entre cette préparation de surface et le dépôt.

- **Préparation de surface par plasma<sup>1</sup> réactif** dont la chambre est située dans le même bâti que la chambre de dépôt Ni(Pt), d'où le nom de nettoyage « in-situ » par plasma réactif NH<sub>4</sub>F/NH<sub>3</sub>. Il permet un passage de la plaque sous atmosphère contrôlée entre la chambre de préparation de surface du silicium et la chambre de dépôt métallique de l'ordre d'une minute.

---

<sup>1</sup> Un plasma est un gaz de particules chargées et de particules neutres qui est globalement neutre.



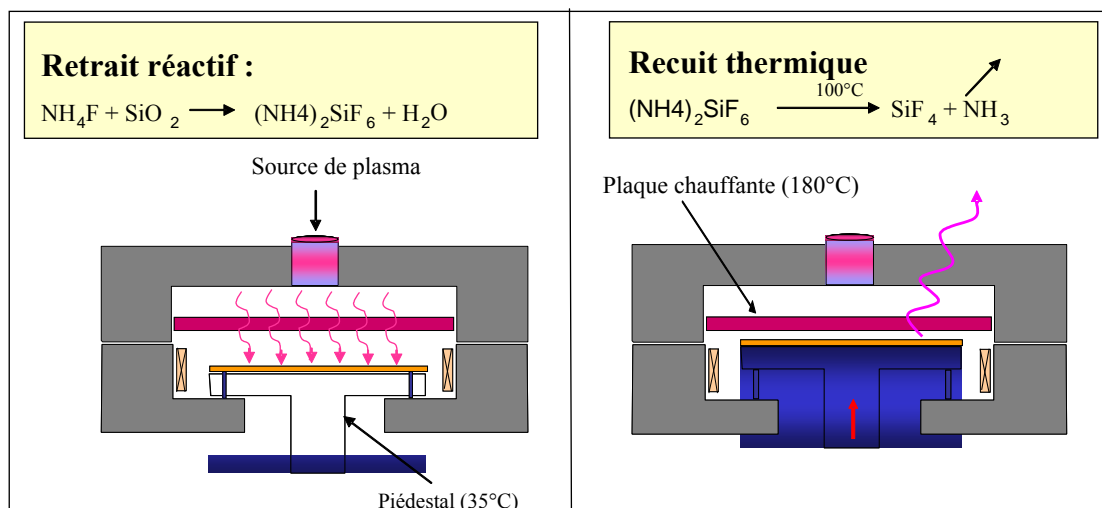


Figure III.2 – Représentation schématique des deux étapes de retrait réactif et de recuit thermique (100°C) de la préparation de surface par plasma réactif in-situ  $\text{NH}_4\text{F}/\text{NH}_3$ .

Le principe de ce nettoyage de surface est basé sur la réaction d'un composé fluoré ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) avec l'oxyde de silicium formant un composé volatil lorsqu'on chauffe la plaque (100°C).

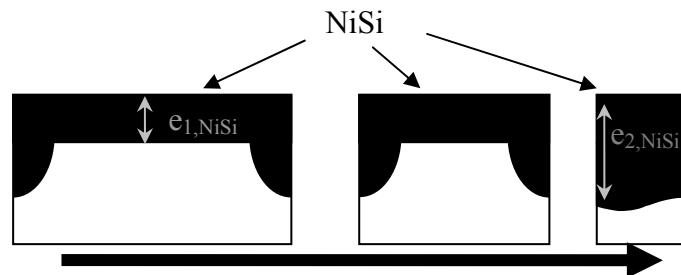
- **Nettoyage par plasma d'Argon** : il s'agit d'une attaque physique par bombardement de la surface silicium par des ions argon ( $\text{Ar}^+$ ). Bien que cette préparation de surface se fasse dans le même équipement que le dépôt métallique, les chambres de réalisations sont différentes. C'est là encore un procédé dit « in-situ ».

## 1.2 Le dépôt métallique

C'est un dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'un alliage de nickel et de platine à 5% atomique réalisé dans une chambre sous vide ( $10^{-8}$  Torr pour la pression de base) à une température de 25°C. Le dépôt est réalisé à basse pression ( $10^{-4}$  Torr) par bombardement ionique d'ion argon ( $\text{Ar}^+$ ) d'une cible Ni(Pt-5% at.). Les temps de dépôt qui peuvent varier de 10 à 20s sont corrélés aux différentes épaisseurs de la couche de Ni(Pt).

L'épaisseur de la couche de Ni(Pt) choisie pour la fabrication des transistors CMOS est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Tout d'abord, la siliciuration totale de la grille polysilicium (~60nm) ne doit pas être réalisée. Ensuite, une épaisseur de la couche de Ni(Pt) trop importante engendre un phénomène appelé « *Reverse Narrow Line width Effect* » [Foggiato04] dans le cas des zones à siliciurer de petites dimensions. Ce phénomène se traduit par une diminution de la résistance de contact par un excès de siliciuration sur les zones à siliciurer de petites dimensions (Figure III.3). Une mauvaise uniformité de l'épaisseur de

siliciure est alors apparente sur l'ensemble de la plaque entre les grilles et/ou sources/drains. Dans le cas des lignes les plus larges, l'excès de siliciuration sur les bords est présent mais négligeable face à la globalité de la zone siliciurée.



**Figure III.3 - Illustration de l'effet de la réduction de la largeur des lignes où un siliciure plus épais ( $e_{2,NiSi} > e_{1,NiSi}$ ) est formé sur les lignes plus étroites.**

Enfin une épaisseur trop importante risque d'entraîner la formation latérale du siliciure de nickel sur les espaceurs ou les tranchées isolantes (*Shallow Trench Isolation* - STI) [Lauwers01]. L'effet est d'autant plus important que la quantité de silicium est limitée, comme dans le cas des substrats SOI – *Silicon on insulator* [Seger05].

Suite au dépôt du film de Ni(Pt), la plaque est transférée sous atmosphère contrôlée de la chambre de dépôt Ni(Pt) à la chambre de dépôt d'une couche de nitrure de titane (TiN). Cette couche de TiN sert de protection à une éventuelle oxydation du Ni(Pt) et empêche la réaction de siliciuration sur les flancs des zones à siliciurer. Ce dépôt s'effectue à une température de l'ordre de 100°C durant quelques secondes.

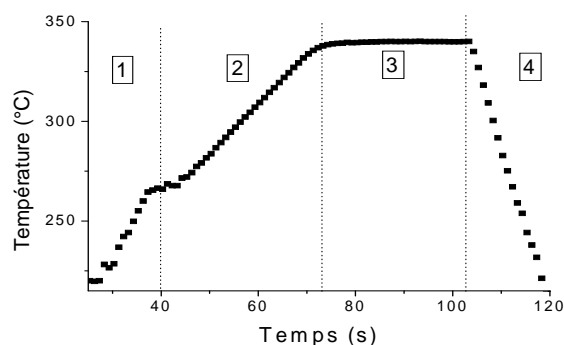
### 1.3 Température de recuit et type de recuit utilisé

Lors de l'étape de siliciuration, le budget thermique appliqué au siliciure est réalisé en deux étapes de *Rapid Thermal Annealing* (RTA) :

- La première partie du budget thermique (RTA1) dite à basse température effective (inférieure à 350°C pendant 30s) permettant de former les phases riches en nickel et plus particulièrement la phase  $Ni_2Si$ .
- La deuxième partie du budget thermique (RTA2), à plus haute température (de l'ordre de 400°C pendant 30s) permettant de former la phase NiSi avant l'application de budgets thermiques supplémentaires inhérents aux étapes suivantes de la fabrication des circuits intégrés.

Les mêmes types de recuit sont utilisés pour les deux RTA : Il s'agit d'un recuit sous azote, avec des rampes en température de l'ordre de 2,5°C/s dont le temps total (avec la montée et descente en température) est inférieur à deux minutes (la température initiale de la

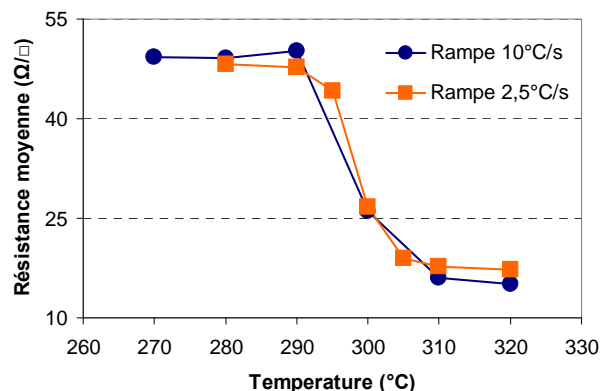
chambre est de 200°C). La plaque est éclairée à travers une vitre en quartz par des lampes halogènes. L'absorption de l'énergie lumineuse des lampes par la plaque permet son échauffement. Le profil de la température au niveau de la plaque durant un RTA est présenté en Figure III.4.



**Figure III.4 - Profil type d'un recuit RTA à 340°C : (1) Entrée de la plaque dans la chambre à 200°C et allumage des lampes et chauffe de plaque jusqu'à 270°C; (2) Poursuite de la chauffe automatique ; (3) Plateau de 30s à la température effective choisie; (4) refroidissement de la plaque par circulation d'eau dans les murs de la chambre.**

Le RTA peut être décrit par quatre étapes successives : la première étape correspond à l'allumage des lampes contrôlé par un pyromètre jusqu'à atteindre une certaine valeur de température au niveau de la plaque. Elle est suivie d'une étape où les lampes sont automatiquement régulées suivant un profil de température préalablement défini jusqu'à atteindre le palier de température souhaitée. Puis, la température requise ayant été atteinte, le recuit a lieu pendant le temps choisi. Enfin, les lampes sont éteintes et de l'eau à température ambiante va circuler dans les murs de la chambre afin d'abaisser la température de la plaque.

Un autre type de recuit a été testé afin d'observer d'éventuelles variations sur la formation du siliciure. Les résultats sont présentés sur la Figure III.5.



**Figure III.5 – Evolution de la résistance du film de siliciure en fonction de la température du recuit appliqué sur substrat silicium non dopé. Comparaison de deux recuits aux rampes de température différentes.**

Ce recuit a une rampe de température beaucoup plus importante ( $\sim 10^{\circ}\text{C/s}$ ). La Figure III.5 décrit l'évolution de la résistance du film de siliciure en fonction de la température du RTA1 appliquée (courbe de transformation) pour deux montées (ou rampes) en température différentes. Dans les gammes de température et de temps de recuit (inférieurs à une minute) utilisés, aucune variation significative de résistance n'a été observée.

A la suite du RTA1, le nickel et le platine qui n'auraient pas réagi ainsi que la couche de TiN sont retirés par retrait sélectif par voie chimique afin de permettre un dernier recuit de siliciuration (RTA2). Après le RTA2, le siliciure subit un budget thermique additionnel lors de la fabrication de circuits intégrés totalisant un recuit de près de une heure à  $450^{\circ}\text{C}$ .

## 1.4 Le retrait sélectif

La difficulté de cette étape réside dans le retrait de la couche de métal en excès ainsi que celle de TiN sans attaquer la couche de siliciure formée et en minimisant la gravure des oxydes et des espaceurs (nitrure). On parle alors de sélectivité de la chimie.

Le nickel n'ayant pas réagi est facilement retiré par un mélange d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et de peroxyde ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) communément appelé « SPM » (*Sulfuric Peroxide Mixture*) ou « Piranha » [Froment03]. L'ajout d'un pourcentage faible de platine dans le film de nickel est devenu problématique pour cette étape de retrait sélectif. En effet, les chimies utilisées classiquement ne sont pas capables de retirer le platine sans laisser de résidus riches en platine sur la surface de la plaque. Un mélange à base d'acide chlorhydrique dilué et d'acide nitrique, appelé « eau régale » est capable de retirer à la fois le platine et le nickel n'ayant pas réagi [Goh07]. Il a aussi été démontré que pour des concentrations élevées en acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) mélangé au  $\text{H}_2\text{O}_2$  (chimie HPM - *Hydrochloric Peroxide Mixture*), il est possible de retirer les résidus de platine sans ajout d'acide nitrique [Hanestad06].

Ces chimies à base de  $\text{HCl}$  ont été utilisées pour le nœud 65 nm présentant une bonne sélectivité au siliciure de nickel-platine. Cependant avec les nœuds 45 nm et 32 nm, la sélectivité des chimies à base de  $\text{HCl}$  a été réduite à cause de la présence de phases riches en nickel après le RTA1.

Aussi, grâce à une nouvelle configuration d'équipement de dispense de chimies, le SPM utilisé habituellement à des températures inférieures à  $120^{\circ}\text{C}$  a pu être utilisé dans des gammes de températures entre  $150$  et  $200^{\circ}\text{C}$  permettant de retirer les résidus de platine tout en restant sélectif aux films de siliciures riches en nickel [Imbert09].

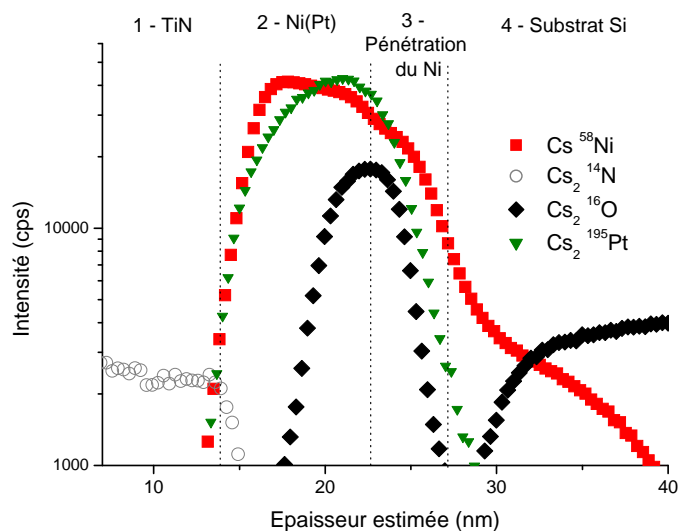
C'est durant cette thèse que la chimie SPM à haute température a été mise en place. Au cours des études réalisées sur les différentes chimies disponibles (HPM et SPM), une

oxydation anormale des films de siliciure de nickel-platine a été mise en évidence et a fait l'objet d'une publication [Imbert08]. Cet effet parasite ayant été résolu, les autres étapes de formation du siliciure de Ni(Pt) ont pu être étudiées.

## 2 Etudes de films minces de siliciure de Ni(Pt)

### 2.1 Structure et composition des films déposés

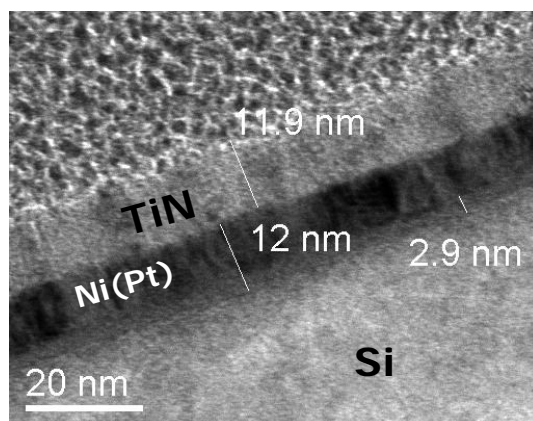
Les premières études ont porté sur l'analyse des films minces de Ni(Pt) déposés. Pour se faire, dans un premier temps, des analyses pleines plaques ont été réalisées. La Figure III.6 présente les profils SIMS des éléments contenus dans la couche de Ni(Pt) après dépôt sur substrat dopé n.



**Figure III.6 - Profil SIMS des éléments Ni, Pt, N et O au sein d'un échantillon formé d'une couche de Ni(Pt) encapsulée par du TiN. Répartition des espèces suivant quatre zones : la couche de TiN (entre 0 et 12 nm), la couche de Ni(Pt) (entre 12 et 23 nm), la zone de pénétration du nickel dans le substrat silicium (entre 23 et 27 nm) et enfin le substrat.**

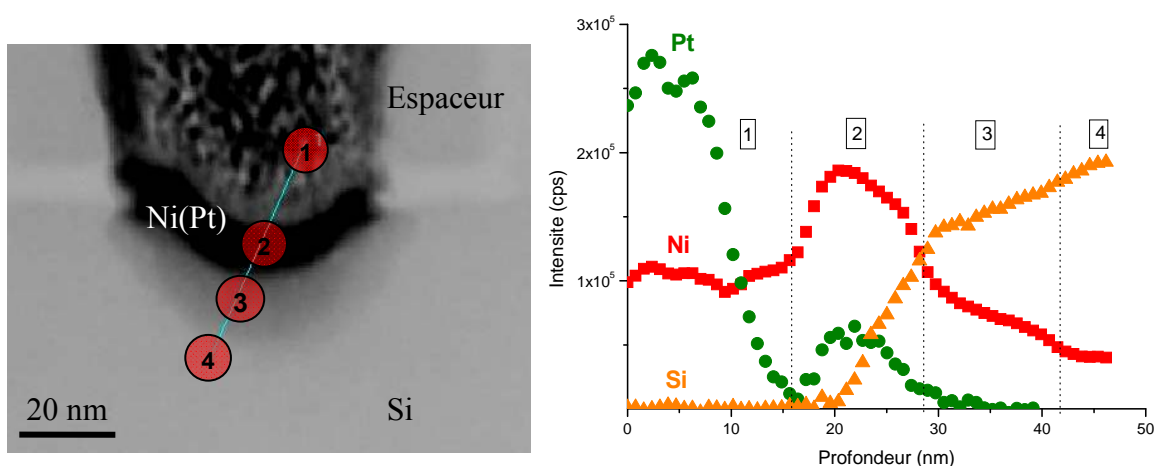
Le platine se répartit uniformément dans la couche de nickel. L'oxygène semble s'accumuler à l'interface Ni(Pt)/Si. Après l'accumulation d'oxygène à l'interface métal/Si, une zone de pénétration du nickel semble s'être formée. Malgré de faibles budgets thermiques mis en jeu lors des étapes des dépôts métalliques (dépôt TiN à 100°C), le nickel pénètre dans le silicium sans avoir subi le RTA1. Le SIMS ne permet pas dans la configuration expérimentale utilisée de quantifier les espèces minoritaires (Chapitre II) et donc de donner la proportion de nickel présente dans cette couche interfaciale.

La coupe transversale visualisée en microscope électronique à transmission (TEM) de ce même échantillon permet de valider ces observations et d'estimer les épaisseurs de chaque couche (Figure III.7). La zone correspondante à la pénétration du nickel dans le silicium est estimée à 3 nm.



**Figure III.7 – Coupe TEM d'un empilement d'une couche de Ni(Pt) encapsulée par une couche de TiN avant recuit.**

Toujours après le dépôt de la couche de Ni(Pt), mais pour des zones siliciurées dans un environnement de transistors CMOS, des profils par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) des couches métalliques ont été réalisés (Figure III.8).



**Figure III.8 - Caractérisation des matériaux après dépôt sur zone active. Présence d'une zone de pénétration du nickel de 10 nm dans le substrat (zone 3). Coupe du transistor visualisée par TEM à balayage et profils des éléments obtenus par EELS.**

Les profils EELS des éléments nickel, platine et silicium de la Figure III.8 mettent en avant une pénétration relativement importante du nickel dans le silicium (plus de 10 nm) par rapport aux résultats obtenus sur plaques sans structures (Figure III.7). Cependant, les analyses TEM peuvent être influencées par la géométrie des échantillons préparés dans la

lamelle TEM. Ici, l'effet tridimensionnel de la zone siliciurée (Chapitre II) perturbe l'analyse et augmente artificiellement la profondeur de pénétration du nickel. Le nickel doit diffuser dans le silicium de quelques nanomètres comme sur pleine plaque.

Le budget thermique appliqué durant le dépôt de la couche de Ni(Pt) ne permet pas d'expliquer directement ce phénomène. Cependant, le dépôt de la couche de TiN se fait à une température de 100°C pendant 7s. Comme nous l'avons montré dans le Chapitre I la diffusion rapide du nickel à faible température pourrait expliquer la formation de cette couche avant l'application des budgets thermiques. De plus, le nickel possède une très faible solubilité à température ambiante qui permet la formation rapide d'un siliciure de nickel. La faible solubilité du nickel pour les substrats silicium dopés n ou p a été confirmée par Istratov et al. [Istratov05]. La possibilité d'observer un siliciure amorphe riche en nickel est donc envisageable. Bien que difficilement caractérisable et dépendante des conditions de dépôts, cette couche d'amorce de formation du siliciure formée après le dépôt métallique a été attribuée dans la littérature soit à une couche  $\text{NiSi}_x$  amorphe [Akutsu07], soit à une couche NiSi [Hoummada07]. Ces caractérisations vont dans le sens d'une diffusion rapide du nickel et de sa faible solubilité dans le substrat silicium.

L'un des enjeux de l'utilisation de plaques de 300mm de diamètre est l'uniformité des procédés sur l'ensemble de la plaque et en particulier pour l'étape de dépôt de film Ni(Pt). Afin d'étudier les autres paramètres de formation du siliciure, nous supposons que pour une plaque donnée, les dépôts métalliques sont uniformes en épaisseur ainsi qu'en répartition des éléments tel que le platine.

## **2.2 Influences des préparations de surface**

Au travers des expériences menées sur les préparations de surface, il est démontré que la présence d'une couche parasite d'oxyde de silicium peut modifier l'ordre d'apparition des siliciures riche en nickel.

L'effet du temps d'attente entre la préparation de surface et le dépôt métallique a été étudié précisément par Kuratomi et al. qui montrent une forte corrélation entre les fuites des transistors et la croissance d'une couche de d'oxyde de silicium [Kuratomi07]. Ce temps d'attente permet la croissance d'une couche d'oxyde natif sous certaines conditions.

L'influence des trois préparations de surface présentées dans le paragraphe 1.1 de ce chapitre sur la formation des phases du siliciure de Ni(Pt) a été étudiée dans les conditions proches de la réalisation du siliciure pour les transistors CMOS : sur substrat silicium dopé

arsenic ( $2.10^{15}$  at./cm<sup>3</sup>) une couche de 9,5 nm de Ni(Pt) a été déposée. Puis un RTA1 de 30s à 290°C est appliqué suivit d'un retrait sélectif et enfin d'un RTA2 de 30s à 400°C [Imbert07].

### 2.2.1 Influence sur la formation des phases

Lorsque la préparation de surface in situ par plasma réactif NH<sub>4</sub>F/NH<sub>3</sub> est employée, seule la phase riche en nickel Ni<sub>2</sub>Si a été détectée après le RTA1 (Figure III.9). La transformation en Ni<sub>2</sub>Si dans le cas d'une préparation de surface in situ, est confirmée par l'identification de raies caractéristiques de cette phase par diffraction de rayons X (Figure III.10).

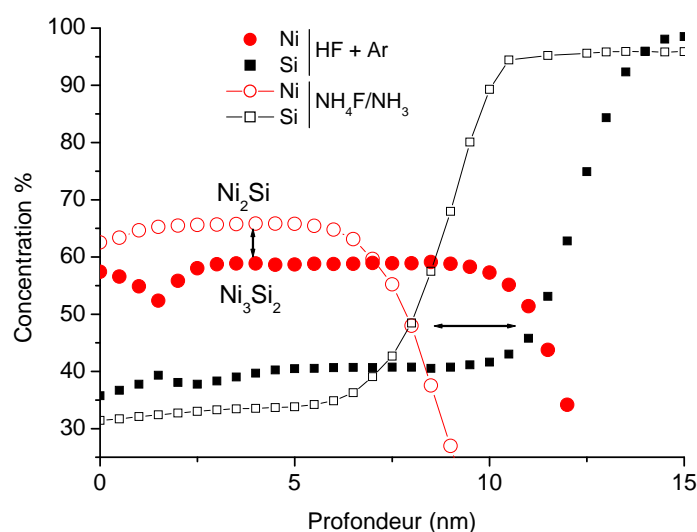


Figure III.9 - Profil en Ni et Si par sonde atomique tomographique. Les phases obtenues après RTA1 sont observables pour les échantillons nettoyés par HF et plasma Ar (HF+Ar) ou par plasma NH<sub>4</sub>F/NH<sub>3</sub>.

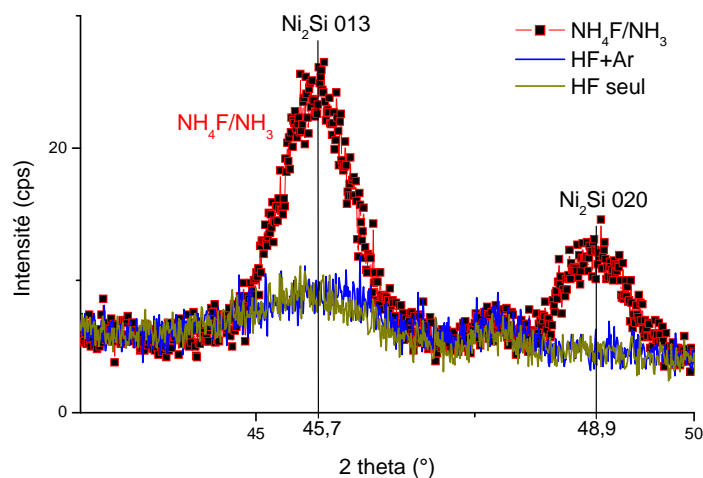


Figure III.10 - Résultats par XRD de trois préparations de surface différentes : Seule la préparation de surface par plasma NH<sub>4</sub>F/NH<sub>3</sub> permet d'identifier la phase Ni<sub>2</sub>Si ( $\lambda=1,54$  Å).

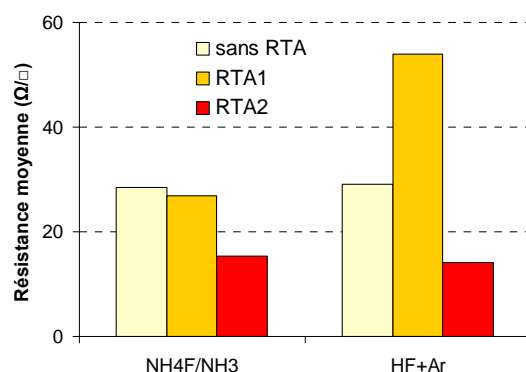


Pour les autres préparations de surface, la formation d'une couche riche en nickel proche des proportions stœchiométriques du  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  (soit 60% de nickel) est caractérisée. Le pic de diffraction de rayons X de cette phase n'est pas détecté ce qui est de prime abord non prévisible. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette absence de réponse :

- La présence d'une texture cristallographique particulière, comme cela a été montré pour la phase  $\text{NiSi}$  [Detavernier04].
- La faible taille des grains voire le caractère amorphe de cette phase.
- L'insuffisance de la source de rayons X de laboratoire pour des épaisseurs aussi fines de films de siliciure pour détecter cette phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  en XRD.

Concernant cette dernière hypothèse, on constate d'ailleurs que dans les études de d'Heurle et de Kittl portant sur la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , les films de nickel déposés étaient de l'ordre de 90nm, soit neuf fois plus épais que dans le cas de notre étude [d'Heurle86] [Kittl08].

Il y a une forte corrélation entre la formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et l'utilisation du plasma d'argon. Ces résultats ont été confirmés par les mesures de résistance (Figure III.11), qui montrent une résistance beaucoup plus élevée lors d'une préparation de surface par plasma d'ions argon ( $\text{HF}+\text{Ar}$ ) en accord avec la haute résistivité de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  [d'Heurle86].



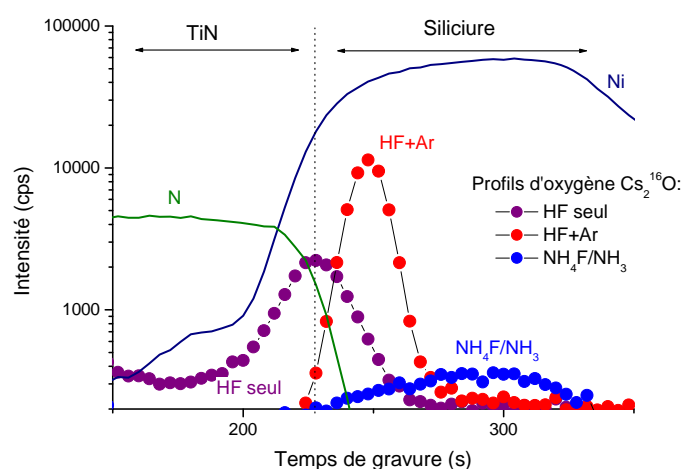
**Figure III.11 – Evolution des résistances carrées sur pleine plaque à différentes étapes de formation du siliciure pour deux préparations de surface in-situ différentes : la préparation à base de plasma  $\text{NH}_4\text{F}/\text{NH}_3$  et la préparation de surface à base de HF suivie d'un plasma d'ions  $\text{Ar}^+$  ( $\text{HF}+\text{Ar}$ ).**

Outre son effet sur la germination de nouvelles phases, les préparations de surface ont un effet sur la redistribution des impuretés dans la couche de siliciure après recuit.

## 2.2.2 Influence sur la répartition des espèces minoritaires

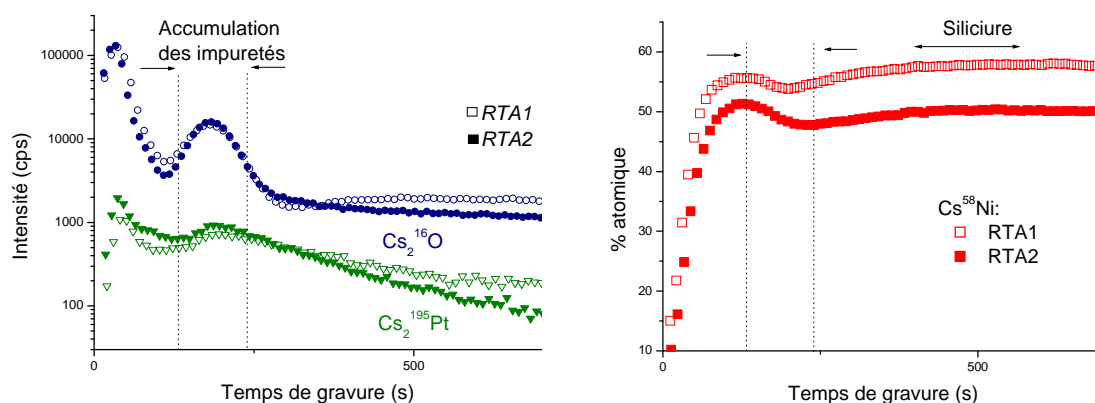
En fonction de la préparation de surface employée, une concentration différente de l'oxygène à la surface du siliciure formé après le RTA1 est observée (Figure III.12). La préparation de surface par attaque chimique HF suivie du plasma d'ions argon ( $\text{HF}+\text{Ar}$ )

augmente la concentration d'oxygène par rapport aux autres préparations de surface. Inversement la préparation de surface par plasma  $\text{NH}_4/\text{NF}_3$  réduit cette concentration.



**Figure III.12 – Profils SIMS de l'oxygène présent dans la couche de siliciure après RTA1 en fonction de la préparation de surface réalisée avant le dépôt Ni(Pt).**

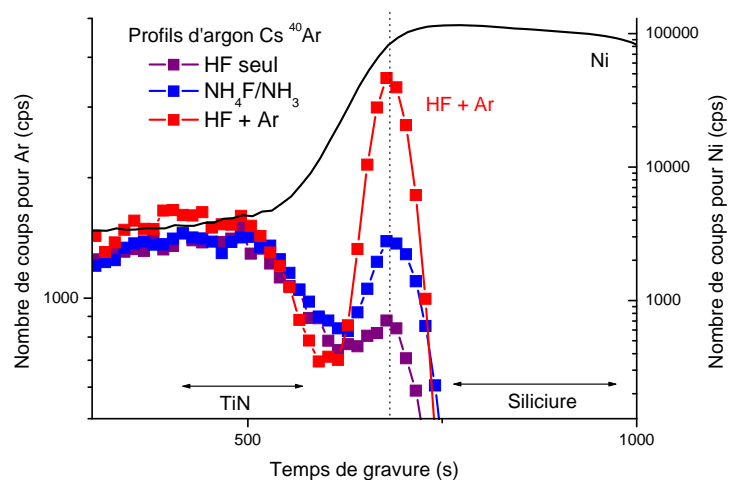
La couche riche en oxygène présente après RTA1 dans le cas de la préparation de surface HF+Ar est toujours détectée après RTA2 (Figure III.13). Or entre les deux recuits, il y a l'étape de retrait sélectif chimique qui permet d'enlever les couches de TiN et de Ni(Pt) qui n'auraient pas réagies. Cette couche riche en oxygène est donc probablement proche de la composition d'une couche de SiOx.



**Figure III.13 – Profils SIMS des éléments présents dans la couche de siliciure : (a) platine et oxygène, (b) nickel. Evolution du siliciure entre le RTA1 et RTA2 pour une préparation de surface HF+ Ar.**

De plus, l'argon introduit durant le bombardement de la surface du silicium est présent à la surface du siliciure de nickel (Figure III.14). Comme pour l'oxygène, la concentration

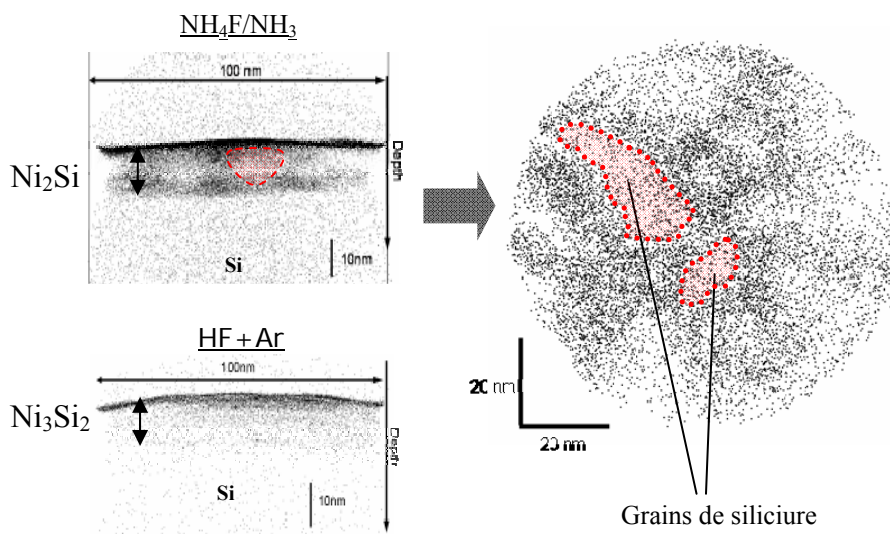
d'argon est plus importante à la surface du siliciure pour la préparation de surface HF+Ar. Cependant aucune corrélation entre la présence d'argon et des modifications dans la séquence de formation des phases du siliciure n'a pu être mise en évidence.



**Figure III.14 – Profils SIMS d'argon présent dans le siliciure en fonction des différentes préparations de surface étudiées. Résultats après RTA1.**

En conclusion de ces résultats, un siliciure à la composition proche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  peut être formé après RTA1 en appliquant la préparation de surface de type HF + Ar avant le dépôt de la couche de Ni(Pt).

La formation de certaines phases et la répartition en profondeur des impuretés en fonction de la préparation de surface appliquée a un impact sur la répartition du platine. Les résultats obtenus avec la sonde atomique tomographique vont dans ce sens (Figure III.15).



**Figure III.15 – Distribution du platine obtenue par sonde atomique tomographique pour différentes préparations de surface du silicium. Résultats après RTA1.**

Pour le nettoyage plasma réactif  $\text{NH}_4\text{F}/\text{NH}_3$ , le platine se répartit dans les joints de grains de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  précédemment caractérisée avec une accumulation plus importante en surface et à l'interface siliciure/silicium. Il y a seulement une accumulation du platine à la surface du siliciure dans le cas de la préparation avec plasma d'ions argon. Deux phénomènes permettent d'expliquer ces répartitions spécifiques :

- Les impuretés (dont l'oxygène) accumulées dans les premiers nanomètres de la surface du siliciure peuvent empêcher le platine de diffuser à travers les joints de grains du siliciure.
- La solubilité et le coefficient de diffusion du platine dans les différentes phases riches en nickel peuvent varier (Chapitre I) : le platine ne diffuse pas à la même vitesse dans les phases  $\text{NiSi}$  et  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [Finstad78]. Il est donc possible que la diffusion du platine soit ralentie au sein de la phase de composition 60% Ni ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ) à cause de la non miscibilité du platine dans cette phase.

Par ailleurs, la préparation de surface par plasma réactif  $\text{NH}_4\text{F}/\text{NH}_3$  de par son nettoyage de surface spécifique (par formation d'un composé volatil  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) permet d'incorporer de manière significative du fluor non seulement à la surface du siliciure mais aussi à l'interface siliciure/silicium. Les profils SIMS du fluor dans le siliciure en fonction de la préparation de surface utilisée sont présentés dans la Figure III.16.

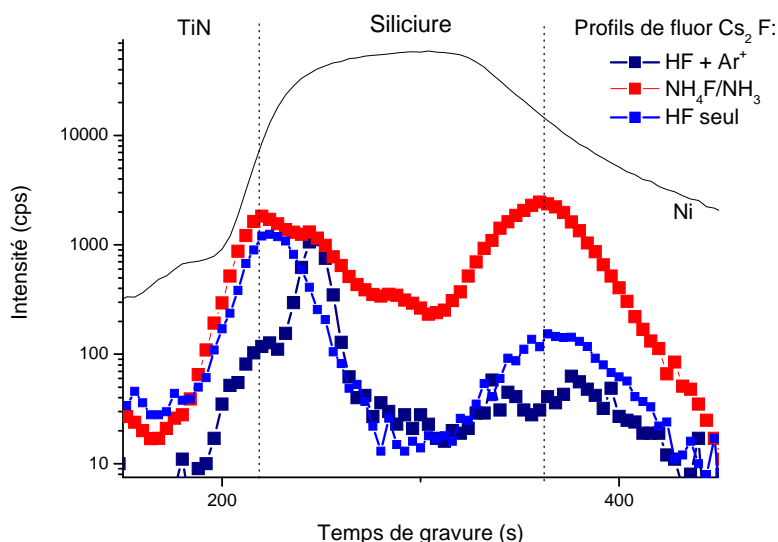


Figure III.16 – Profils SIMS du fluor en fonction des différentes préparations de surface (après RTA1)

Quelle que soit la préparation de surface le fluor est détecté à l'interface TiN/siliciure. Par contre, peu de fluor est accumulé à l'interface siliciure/silicium pour les préparations de surface à base de chimie HF ou de plasma d'ions argon.

L'accumulation de fluor aux interfaces a été étudiée par Tsuchiaki et al. . Les auteurs ont démontré que le fluor implanté dans le silicium contribue à la réduction de la diffusion du nickel dans le silicium [Tsuchiaki04]. Dans nos expériences le fluor est introduit par un mécanisme de diffusion et non d'implantation, cependant il est possible que le fluor apporté par la préparation de surface à base de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{NH}_3$  soit repoussé à l'interface siliciure/silicium durant la croissance du siliciure de nickel et ralentisse celle-ci [Bae04].

Après RTA2 ( $400^\circ\text{C}$  - 30s), comme l'indique les mesures de résistance (Figure III.11), la phase NiSi se forme quelle que soit la préparation de surface appliquée. La couche enrichie en impuretés est toujours présente (Figure III.13). Il n'y a pas d'effet directement mesurable/caractérisable sur les plaques sans structures dans ces gammes de température.

Les effets positifs de la préparation de surface par plasma réactif  $\text{NH}_4\text{F}/\text{NH}_3$  sur la réduction des fuites des transistors liées à la migration anormale du nickel seront présentés dans le Chapitre IV.

### 2.3 Influence de la température sur la formation du siliciure pour un film mince de Ni(Pt)

La Figure III.17 présente la courbe de transformation du siliciure de Ni(Pt) sur substrat Si(100) non dopé réalisée pour une couche initiale de 10 nm de Ni(Pt). Cette courbe de transformation met en avant la variation de la résistance en fonction de la température du RTA1 appliquée pendant un temps fixe de 30s.

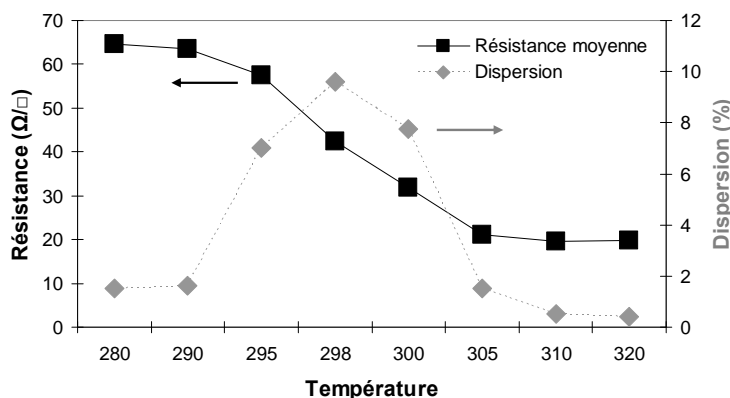
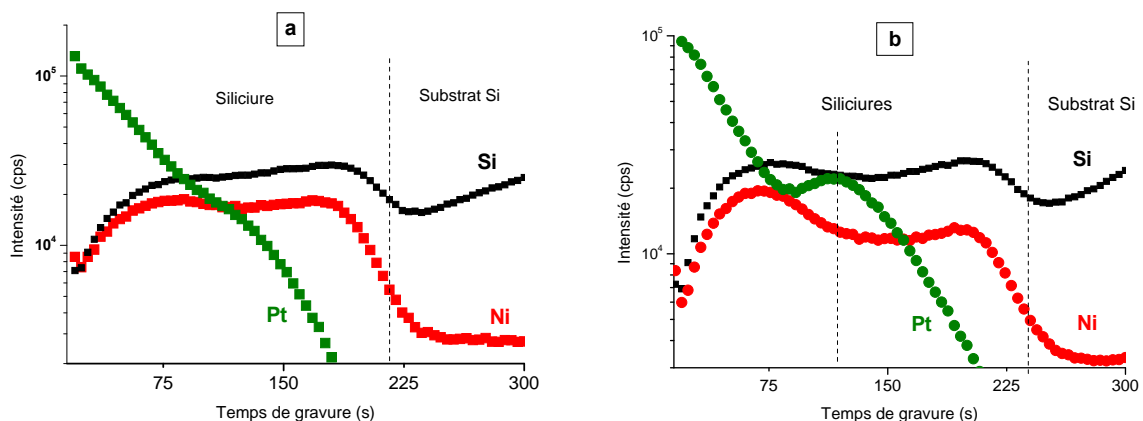


Figure III.17 – Courbe de transformation du siliciure d'une couche de 10 nm de Ni(Pt). Variation de la résistance et de la dispersion sur l'ensemble des mesures en fonction de la température du RTA1.

A partir de cette courbe de transformation, deux régimes sont distinguables : le premier, pour les budgets thermiques les plus faibles, correspond à un plateau de valeurs de résistances moyennes élevées. Le second, pour les budgets thermiques les plus élevés, correspond à de faibles valeurs moyennes de résistances. Entre ces deux paliers il y a une augmentation de la dispersion des valeurs de résistance moyenne sur l'ensemble de la plaque (de l'ordre de 10%). Cette transition peut être expliquée par le nombre important de siliciures pouvant se former dans la gamme de températures de 290 à 310°C pour un substrat silicium non dopé. En effet il existe six différents siliciures de nickel plus ou moins résistifs référencés dans le Chapitre I. Les variations des conditions lors de la préparation de surface, du dépôt ou de recuit dans ces gammes de températures tendent à augmenter la disparité des phases formées sur l'ensemble de la plaque. Aussi, pour s'affranchir de ces disparités sur une même plaque et pour obtenir un procédé de fabrication stable, cette fenêtre de température sera évitée.

Pour cette gamme de température (280 à 320°C), la mesure de résistance quatre pointes permet d'estimer la ou les phases en présence. Si l'on considère que l'on est dans un régime monophasé, la mesure de résistance peut permettre d'estimer l'épaisseur de siliciure formé. Ainsi on peut passer d'une phase fortement résistive  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (24-30  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) à une phase peu résistive  $\text{NiSi}$  (10,5-18  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) suivant le budget thermique appliqué.

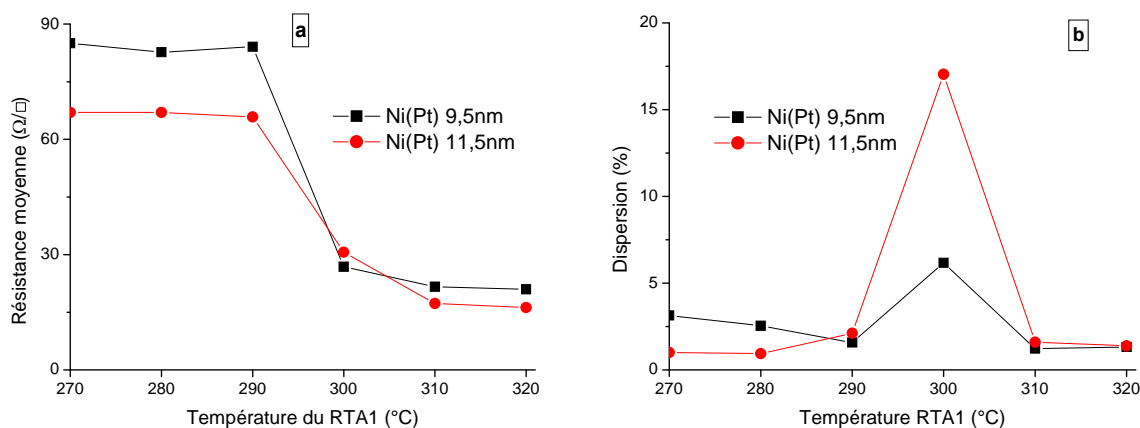
Des mesures complémentaires à ces premières analyses de résistances ont été réalisées par SIMS. Les profils SIMS des éléments nickel, platine et silicium des Figure III.18 permettent d'observer l'évolution du siliciure de Ni(Pt) sur les plaques recuites à 280°C et à 310°C.



**Figure III.18 – Profils SIMS des éléments Ni, Si et Pt après RTA1 à la température de (a) 280°C et (b) 310°C pendant 30s de couches de siliciure de Ni(Pt). Dépôt Ni(Pt) initial de 11,5 nm sur substrat Si non dopé.**

La proportion de nickel et de silicium pour la couche recuite à 280°C (Figure III.18.a) est constante sur l'ensemble de l'épaisseur du siliciure. La résistance (Figure III.17) de la couche étant relativement élevée, il est fortement possible que le siliciure caractérisé soit la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Inversement, la proportion de nickel varie dans le second cas (Figure III.18.b) : après un recuit à 310°C deux phases sont identifiées. L'une est la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  si l'on se réfère au nombre de coups trouvés sur la Figure III.18.a. L'autre moins riche en nickel pourrait être la phase  $\text{NiSi}$  qui commencerait à se former à cette température et dont la résistivité permet d'abaisser la résistance moyenne de la couche (Figure III.17,  $R_{S310^\circ\text{C}} = 20 \Omega/\square$ ). La présence de la phase  $\text{NiSi}$  est de plus explicable compte tenu du caractère séquentiel de la formation des siliciures de nickel pour les couches minces (Chapitre I).

L'épaisseur de la couche de  $\text{Ni(Pt)}$  est un paramètre clé de la formation du siliciure à basse température. Aussi pour observer l'influence de l'épaisseur de la couche initiale de  $\text{Ni(Pt)}$ , des courbes de transformation pour différentes épaisseurs de couche  $\text{Ni(Pt)}$  ont été réalisées. Les gammes d'épaisseurs sont de 9,5 à 11,5 nm. Les mesures de résistance en fonction de la température ainsi réalisées sont représentées dans la Figure III.19.a.



**Figure III.19 – Evolution du siliciure de  $\text{Ni(Pt)}$  en fonction de la température du RTA1 pour deux épaisseurs de la couche de  $\text{Ni(Pt)}$  (9,5 nm ou 11,5 nm). (a) Mesures de résistances moyennes sur la plaque. (b) Dispersion des mesures de résistance correspondantes.**

La Figure III.19.b représente la dispersion des mesures de résistances associées aux courbes de transformation (Figure III.19.a). Les résistances moyennes apparaissent moins uniformes sur l'ensemble de la plaque pour le dépôt le plus épais (11,5 nm) dans la zone de transition. La température de transition est ici représentée par la mesure effectuée à 300°C. Pour la gamme d'épaisseurs de film de  $\text{Ni(Pt)}$  de l'étude, cette température est inférieure compte tenu des résultats montrés dans la Figure III.17 où la dispersion de la couche est la

plus importante à 298°C. Le Tableau III.1 référence, pour un RTA1 à 300°C - 30s, la dispersion des mesures de résistance en fonction de l'épaisseur du film Ni(Pt).

**Tableau III.1 – Dispersion des mesures de résistance sur une plaque pour des couches de siliciure recuites à 300°C en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) initiale.**

Epaisseur de Ni(Pt) (nm)	Dispersion (%)
9,5	6,17
10	7,75
11,5	17,03

Bien que l'épaisseur du film déposé change, avant recuit, l'uniformité de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) sur l'ensemble de la plaque est la même (pour ces gammes d'épaisseur il n'y a pas de variation significative de l'uniformité du dépôt). Ainsi, les résultats du Tableau III.1 ne sont liés qu'à la dégradation de l'uniformité de la couche siliciurée pour un même recuit dans la gamme de température de transition.

Sur substrat silicium non dopé, pour les épaisseurs de film mince de siliciure considérées (de 7 à 15 nm), au dessous de 290°C, la formation de la phase Ni<sub>2</sub>Si est assurée. Entre 290 et 310°C, différents siliciures de Ni(Pt) peuvent se former. Enfin, au delà de 310°C, la phase NiSi est majoritaire. Les phases riches en nickel se forment entre ces deux températures. Néanmoins, cette zone de transition est réduite avec la diminution de l'épaisseur du film de Ni(Pt) déposé. On peut supposer que plus l'épaisseur du film métallique déposé est faible, plus la transition entre les phases riches en nickel et la formation de la phase NiSi est rapide.

Ces gammes de températures ayant été établie, il est intéressant d'observer la cinétique de siliciuration des premières phases formées, en l'occurrence la phase Ni<sub>2</sub>Si. On remarquera que ces études ont été réalisées à partir d'un substrat Si(100) non dopé. Des études similaires sur des substrats dopés sont présentées dans le paragraphe 2.5.1 de ce chapitre.

## **2.4 Etudes cinétiques de la croissance des siliciures riches en nickel**

La température et le temps de recuit sont des facteurs déterminants à la formation du siliciure. Afin de comprendre les premières étapes de formation du siliciure, il est utile de réaliser l'étude cinétique de la croissance des siliciures.

Pour mener à bien cette étude, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : tout d'abord la mesure de la résistance des couches et la détermination de la masse des couches par pesée ont été réalisées à chaque étape de la formation du siliciure. Puis, les couches ont

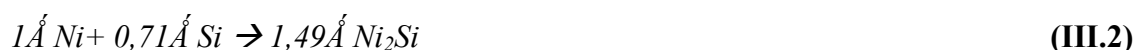


été caractérisées à l'aide de la spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS) et par la mesure de réflectivité par rayon X (*X-ray reflectivity* - XRR).

### 2.4.1 Procédure expérimentale

Pour la détermination des cinétiques de siliciuration, nous avons fait réagir des couches de Ni(Pt) (sur substrat silicium) suffisamment épaisses pour pouvoir considérer que toute la couche de Ni(Pt) n'a pas réagi lors des différents recuits. Ce n'est alors pas l'épaisseur de nickel mais le temps de recuit qui est le paramètre limitant de la réaction. Les échantillons ont été préparés à partir de film épais de Ni(Pt) de 30 nm sur substrat Si (100) et encapsulé par une couche de TiN. La température pour chaque échantillon est choisie pour favoriser la formation des phases riches en nickel seulement. Afin d'analyser la cinétique de formation dans des gammes proches du procédé standard de siliciuration, le temps de recuit a été varié de 15 à 90s. L'équipement LEVITOR a été nécessaire pour réaliser ces recuits à temps courts.

Différents types de mesures permettent de déterminer l'épaisseur de la couche de Ni<sub>2</sub>Si. Tout d'abord, les mesures de masse et de résistance sont acquises après le dépôt de métal, après le RTA1 et après le retrait sélectif. Les mesures de masse et de résistance permettent de déterminer la quantité de nickel consommée lors du recuit. Cette quantité peut servir à calculer l'épaisseur de Ni<sub>2</sub>Si connaissant la densité du siliciure :



A partir de cette relation, pour le dépôt d'une couche de 30 nm de Ni(Pt) on peut en théorie former un film de Ni<sub>2</sub>Si de 44,7 nm d'épaisseur.

Ensuite, le SIMS a permis d'estimer le pourcentage atomique de nickel présent dans la couche ainsi que l'épaisseur de siliciure formée (car calibrée à l'aide d'un échantillon composé d'une couche de Ni<sub>2</sub>Si pure).

Enfin, l'épaisseur de siliciure est déterminée par XRR grâce à la modélisation de couches de différentes densités.

### 2.4.2 Description des résultats

Comme cela a été montré dans la littérature, la phase Ni<sub>2</sub>Si a une croissance contrôlée par la diffusion [Olowolafe76]. Le carré de l'épaisseur de siliciure formé devrait donc varier linéairement avec le temps.

### 2.4.2.1 Mesures de masse et de résistances des couches

Ces mesures à chaque étape du procédé de formation du siliciure permettent d'estimer l'épaisseur de la couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  formée.

- La pesée est un moyen rapide pour évaluer l'épaisseur de siliciure formée et plus précisément l'épaisseur de nickel ayant réagi. Pour cela, on pèse la plaque (de surface  $S$ ) avant les dépôts métalliques ( $m_i$ ) et après l'étape de retrait sélectif ( $m_f$ ) afin de déterminer le poids du nickel ayant réagi ( $m_{\text{Ni(Pt)}} = m_f - m_i$ ) avec une erreur de mesure de  $10^{-3}$  mg. Il est alors possible de déduire l'épaisseur de nickel ayant réagi ( $e_{\text{Ni(Pt)}}$ ), de la relation :

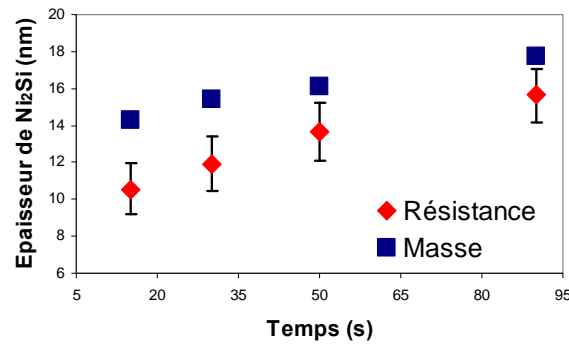
$$e_{\text{Ni(Pt)}} \approx \frac{m_{\text{Ni(Pt)}}}{S \cdot d_{\text{Ni(Pt)}}} \quad (\text{III.3})$$

avec  $d_{\text{Ni(Pt)}} \sim 0,95 \cdot d_{\text{Ni}} + 0,05 \cdot d_{\text{Pt}} \sim 9,53 \text{ g/cm}^3$ , la densité volumique du nickel et  $S = \pi \cdot r^2$  avec  $r \sim 15 \text{ cm}$ , le rayon du dépôt Ni(Pt) PVD sur une plaque 300 mm.

- Lors de la mesure des résistances carrées par la méthode quatre-pointes (Chapitre II, §1.1), la contribution de la résistance du substrat est négligeable face à celle de la couche de siliciure. Cependant, l'épaisseur de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ne peut pas être déterminée directement par la mesure de la résistance de la couche après retrait sélectif. En effet, les variations d'épaisseur et les variations de la résistivité de la couche de siliciure sont liées. Pour ce faire, on doit extraire la valeur de la résistance de la couche de nickel n'ayant pas réagi après le RTA1. Cette valeur est ensuite reportée sur un abaque réalisé expérimentalement donnant la résistance de la couche de Ni(Pt) en fonction de son épaisseur. L'épaisseur de la couche de Ni(Pt) siliciurée en est ainsi déduite.

Pour les deux techniques de mesure, l'équation III.4 permet d'estimer l'épaisseur de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  formée en fonction de l'épaisseur de Ni(Pt) consommée.

La Figure III.20 résume les différents résultats obtenus par les mesures de résistance et de masse pour différents budgets thermiques du RTA1 à 260°C.



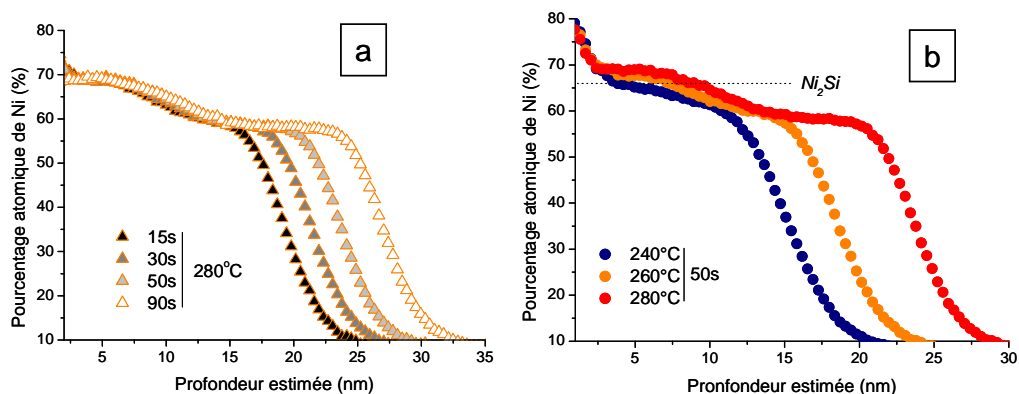
**Figure III.20 – Mesures de résistance et de masse de la couche de nickel retirée après retrait sélectif en fonction du temps de recuit du RTA1 à 260°C.**

Il existe des différences importantes entre les évolutions des valeurs de résistance et celles de la masse du film après le retrait sélectif. Les mesures de masses ne sont pas assez sensibles aux variations d'épaisseurs des films métalliques. En effet, ces mesures ne donnent qu'une estimation de l'épaisseur moyenne formée. Contrairement aux mesures 4 pointes, elles ne rendent pas compte des fluctuations d'épaisseur sur l'ensemble de la plaque.

La précision des mesures est l'un des enjeux de ces expériences pour estimer au mieux l'énergie d'activation de formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . On estime que sur les mesures de résistance des couches une erreur de 5% affecte la valeur moyenne obtenue. Cette erreur est liée aux variations d'uniformité sur la plaque des procédés de dépôt ou encore de recuit. Aussi, bien que qualitativement intéressantes, les mesures de masse ne seront pas utilisées dans le calcul de l'énergie d'activation de la croissance de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

#### 2.4.2.2 Caractérisations des films par SIMS

Pour chaque échantillon dont les mesures de résistance et de masse ont été effectuées, des analyses par SIMS complémentaires ont été réalisées. Les Figures III.21Figure III.21 représentent les profils de l'élément nickel en fonction du budget thermique appliqué à la couche de Ni(Pt).



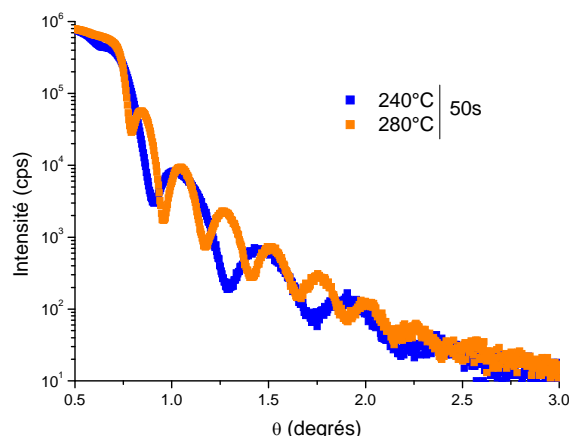
**Figure III.21 – Profils SIMS du nickel a) recuit à 280°C pour différents temps. b) recuit pendant 50s pour différentes températures du RTA1.**

Dans la gamme de température choisie (de 240 à 280°C), le pourcentage atomique de nickel est proche de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (66%). Les concentrations de nickel estimées par le SIMS (calibré à un échantillon de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) se situent entre 60% et 70% et varient en fonction de la profondeur de l'analyse. Bien que non représenté sur ces profils SIMS, le platine est détecté principalement en surface du siliciure sans changement notable de sa répartition en fonction des différents recuits (Figure III.21.a). Seule l'épaisseur du siliciure augmente avec le temps.

Quelle que soit la température ou le temps du recuit, les variations du pourcentage atomique du nickel restent relativement faibles. Certes, ces proportions de nickel sont proches de celles qui correspondent à des phases riches en nickel existantes mais nous n'avons pu les mettre en évidence par analyses XRD. Il est possible que la caractérisation par SIMS (rayon d'analyse du SIMS  $\sim 200\mu\text{m}$ ) de la couche ait pour effet de moyennner les différents grains de siliciure présents ainsi que les phases présentes dans les joints de grains. Pour simplifier la suite des calculs, l'hypothèse a été faite que seule la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  était présente. De plus, pour s'affranchir des effets d'interfaces du SIMS, l'épaisseur des couches a été estimée de façon numérique, à partir des courbes dérivées des profils de nickel qui permettent d'obtenir des épaisseurs de la couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  comparables à celles obtenues par mesures des résistances et par XRR comme nous allons le voir.

#### 2.4.2.3 Mesures par XRR et modélisations

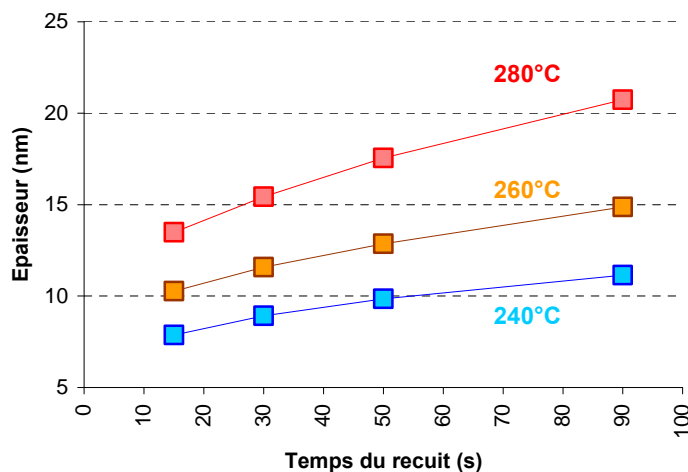
Un modèle en trois couches a été réalisé prenant en compte une couche plus dense due au platine accumulé en surface et une couche à l'interface (fixée à 1,5 nm) intégrant les effets de rugosité de l'interface siliciure/silicium. Les spectres XRR types obtenus sur l'ensemble des échantillons sont représentés en Figure III.22.



**Figure III.22 – Caractérisation par XRR ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) des échantillons recuits à 240°C et 280°C pendant 50s. Le doublement de la fréquence des franges indique une épaisseur de siliciure deux fois plus importante pour le recuit à 280°C comparé à celui à 240°C.**

La Figure III.22 permet d'observer une variation de la fréquence de modulation du spectre indiquant une couche de siliciure globale deux fois plus épaisse dans le cas du recuit à 280°C comparé au recuit à 240°C.

La Figure III.23 récapitule l'ensemble des acquisitions/modélisations des spectres XRR pour les échantillons recuits entre 240 et 280°C.



**Figure III.23 – Evolution de l'épaisseur de la couche de Ni<sub>2</sub>Si en fonction du budget thermique appliqué à partir des analyses XRR.**

Comme pour les techniques d'analyses précédentes, l'augmentation de l'épaisseur du film de Ni<sub>2</sub>Si avec la température est le facteur de premier ordre.

#### 2.4.2.4 Bilan des résultats et discussion

La Figure III.24 résume l'ensemble des résultats obtenus à partir des mesures de résistances, de la réflectivité des couches et par SIMS qui ont permis d'estimer l'épaisseur de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  en fonction du budget thermique appliqué.

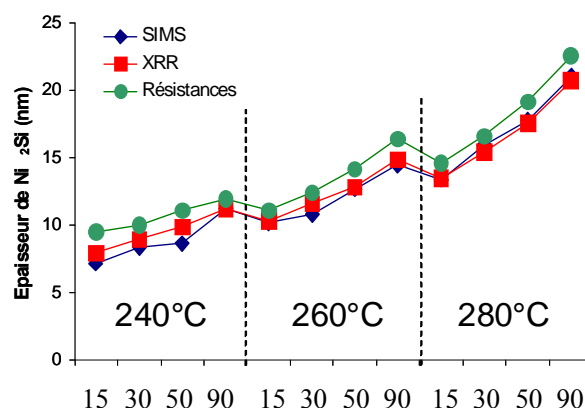


Figure III.24 – Comparaison de l'évolution de l'épaisseur de la couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  en fonction des techniques de caractérisation utilisées : mesures de résistance, XRR ou SIMS.

Les épaisseurs des couches de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  estimées par les différentes techniques d'analyse ne sont pas exactement identiques. Les limitations des mesures employées sur la résolution en profondeur (Chapitre II) ou encore l'inhomogénéité de la couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (taille des grains, distribution des éléments minoritaires) sont à considérer.

Cependant, pour cette étude, les trois types de mesures utilisées donnent des résultats suffisamment proches dans l'estimation de l'épaisseur du film de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Aussi pour le calcul de l'énergie d'activation de cette phase, l'épaisseur moyenne réalisée à partir de ces trois mesures a été choisie.

En traçant le carré de l'épaisseur ( $L$ ) en fonction du temps ( $t$ ) pour différentes températures (Figure III.25), une série de droites sont obtenues, caractéristiques des cinétiques contrôlées par la diffusion (Chapitre II).

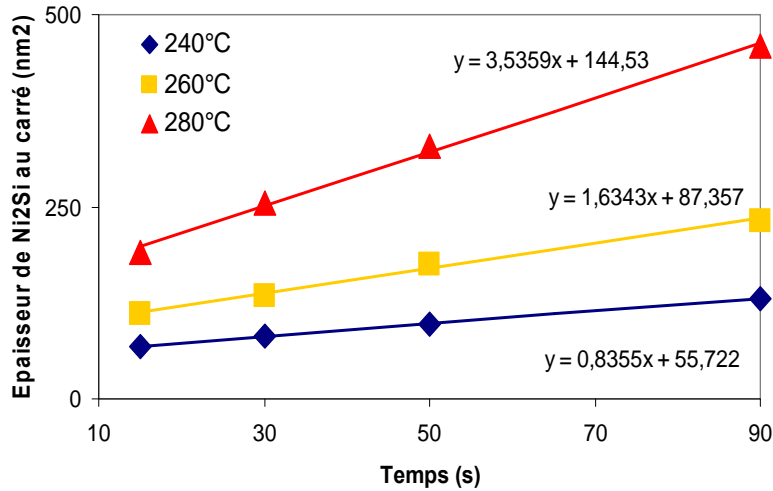


Figure III.25 – Carré de l'épaisseur de la couche  $\text{Ni}_2\text{Si}$  moyenne tracée en fonction du temps. Les pentes donnent les diffusivités pour chaque température.

Les pentes de ces droites permettent d'extraire le taux de diffusion  $K_{d,\text{Ni}_2\text{Si}}$  pour la formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$ :

$$L^2 = K_{d,\text{Ni}_2\text{Si}} \cdot t + L_0 \quad (\text{III.4})$$

Ce taux de diffusion est thermiquement activé et suit la loi d'Arrhenius présentée dans le Chapitre I. Ainsi, en traçant le logarithme du coefficient de diffusion du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ( $K_{d,\text{Ni}_2\text{Si}}$ ) en fonction de l'inverse de la température (Figure III.26), il est possible d'extraire l'énergie d'activation ainsi que le facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion :

$$\ln(K_{d,\text{Ni}_2\text{Si}}) = \ln(K_{d,01}) - \frac{E_{s,\text{Ni}_2\text{Si}}}{k_B \cdot T} \quad (\text{III.5})$$

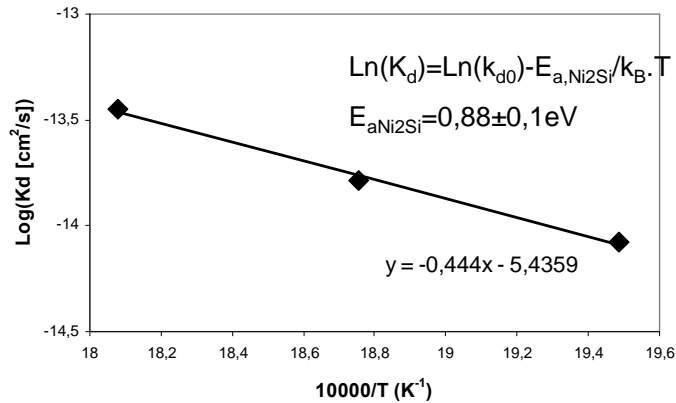
avec

$K_{d,01}$  est le facteur pré-exponentiel ( $\text{nm}^2/\text{s}$ ),

$k_B$  est la constante de Boltzmann ( $\text{J/K}$ ),

$E_{a,\text{Ni}_2\text{Si}}$  est l'énergie d'activation ( $\text{J}$ )

et  $T$  la température ( $\text{K}$ ).



**Figure III.26 – Loi d’Arrhenius tracée à partir des coefficients de diffusion  $K_d$  extraits de la Figure III.25. La pente de ce graphique à  $0,88 \pm 0,10$  eV représente l’énergie d’activation de la croissance du  $Ni_2Si$ .**

A partir de l’équation III.7, on obtient la valeur de l’énergie d’activation pour la croissance de la phase  $Ni_2Si$  :  $E_a(Ni_2Si) = 0,88 \pm 0,10$  eV.

Cette valeur est faible comparativement aux valeurs trouvées dans la littérature. Notamment, Corni et al. ont déterminé pour la phase  $Ni_2Si$  formée à partir d’une couche de Ni(Pt-5%) d’épaisseur initiale 50 nm que cette énergie est de l’ordre de 1,2eV [Corni93].

Les études cinétiques présentées dans cette thèse n’ont pas été réalisées dans les mêmes conditions que celles référencées ci-dessus :

- Tout d’abord, il a été utilisé une préparation de surface in-situ par plasma réactif  $NH_4F/NH_3$  (§1.1 et §2.2 de ce chapitre). Ceci signifie que les risques de contamination de la surface avant dépôt (voire de formation de couche d’oxyde de silicium) ont été minimisés.
- Ensuite, le dépôt est réalisé sous atmosphère contrôlée à l’azote évitant toute adsorption de contaminant de la surface du silicium et à température ambiante pour minimiser la diffusion du nickel dans le substrat.
- Enfin, les recuits à la température désirée sont inférieurs à cent secondes pour être au plus proche des conditions industrielles de formation du siliciure. Ces budgets thermiques appliqués ne permettent de siliciurer qu’une quantité de nickel relativement faible. Les films de siliciure ainsi formés sont minces et l’influence de la diffusion du nickel par les joints de grains est importante.

Il est possible que pour nos conditions de formation du siliciure, l’influence de la réaction à l’interface soit plus importante que la diffusion du nickel dans le  $Ni_2Si$ . Hoummada et al. ont déterminé les énergies d’activation de réaction à l’interface ( $E_r$ ) et de diffusion ( $E_d$ ) ainsi que leurs coefficients associés ( $K_{r0}$  et  $K_{d0}$ ) pour des films de Ni(Pt-5%).



**Tableau II.2 – Constantes cinétiques de la croissance de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  pour le système  $\text{Ni(Pt)/Si}$  non dopé [Hoummada07].**

Mécanisme	Energie d'activation (eV)	Facteur pré exponentiel
Réaction à l'interface	$0,9 \pm 0,10$	$K_{r0} = 0,35 \text{ cm/s}$
Diffusion à travers $\text{Ni}_2\text{Si}$	$1,55 \pm 0,10$	$K_{d0} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$

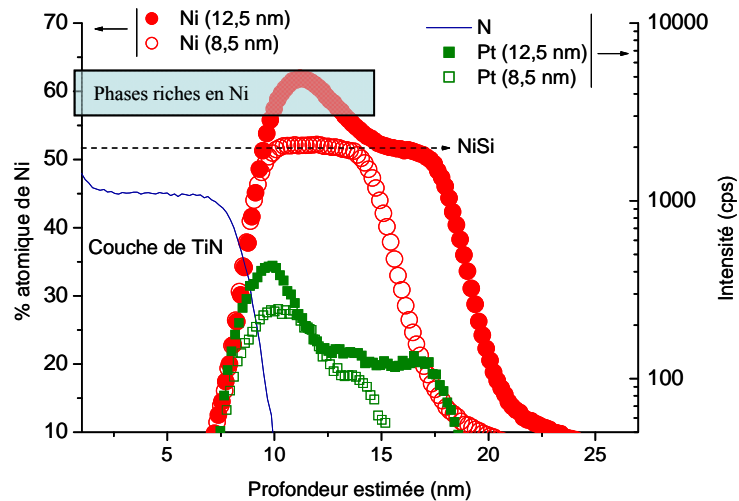
D'après les résultats de l'auteur, le contrôle de la croissance de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  pour les gammes d'épaisseurs étudiées pourrait se faire par la réaction à l'interface du nickel avec le silicium. Cependant, dans nos expériences, la modélisation du carré des épaisseurs des couches de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  le donne linéaire avec le temps. La compétition entre ces deux mécanismes (réaction à l'interface et diffusion) pour les films minces aux budgets thermiques limités est en question bien que la modélisation des résultats de cette étude soient mieux corrélés avec un modèle par de croissance par diffusion que par réaction à l'interface.

Afin de comprendre les effets du budget thermique sur les premières étapes de formation du siliciure, il a été nécessaire de caractériser la cinétique de formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  sur substrat dopé pour permettre par la suite de décorrélérer les effets des dopants sur la cinétique de formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

### 2.4.3 Siliciures formés en fonction de l'épaisseur de la couche de $\text{Ni(Pt)}$ déposée

Le siliciure a été caractérisé pour le procédé de formation du siliciure proche de celui utilisé industriellement : implantation du substrat silicium par de l'arsenic  $2.10^{15} \text{ at./cm}^2 \text{ s}$  à 10 keV suivi d'un recuit d'activation des dopants, préparation de surface in-situ par plasma réactif, dépôt d'une fine couche  $\text{Ni(Pt)}$  (inférieure à 15 nm) et RTA1 de 30s à 340°C. Le retrait sélectif n'a pas été effectué pour permettre une analyse complète des différentes couches en présence après le RTA1.

Pour deux épaisseurs de  $\text{Ni(Pt)}$  différentes une analyse SIMS est réalisée. Les résultats sont présentés dans la Figure III.27.



**Figure III.27 – Profils SIMS après RTA1 (340°C-30s) pour des couches de Ni(Pt) d'épaisseurs différentes (8,5 nm et 12,5 nm) sur substrat silicium dopé As ( $2 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). Le pourcentage atomique du nickel est représenté sur l'axe de gauche. Les intensités des éléments Pt et N sont indiquées sur l'axe de droite.**

Dans le cas des épaisseurs de film de Ni(Pt) étudiées, tout le Ni(Pt) déposé a réagi avec le silicium. Pour la couche la plus fine, le siliciure formé après RTA1 est la phase NiSi. Le platine est majoritairement accumulé à la surface du siliciure. Pour le film plus épais, différentes couches de siliciures se sont formées : on a caractérisé un ensemble de couches (dont la nature exacte est difficilement identifiable par SIMS) proches des pourcentages atomiques des phases riches en nickel ( $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ) ainsi qu'un film de NiSi. Dans ce cas, la séquence de formation des phases a probablement dû être stoppée. Un budget thermique supérieur (en temps ou température) aurait permis la formation complète de la couche NiSi. Il est à noter que sur plaque non dopée, à 340°C-30s, la couche de Ni(Pt) de 12,5 nm a entièrement réagi sous forme de NiSi.

Ainsi, sur substrat dopé n, des différences d'épaisseurs de film de Ni(Pt) relativement faibles (de 3 nm) se traduisent par des comportements de siliciuration différents lors du RTA1. Ces variations de cinétique de formation sont en particulier notables pour un substrat silicium dopé n. Comme nous allons le voir, les dopants dont ceux utilisés pour la fabrication des transistors CMOS, peuvent modifier la cinétique de formation des siliciures.

## 2.5 L'introduction des dopants et leurs effets sur la formation du siliciure de Ni(Pt)

### 2.5.1 Effet des doses de dopants sur la cinétique de siliciuration du Ni(Pt)

Les étapes de fabrication du siliciure ont un impact sur l'ordre d'apparition des phases. Lors de la fabrication des transistors CMOS d'autres étapes en amont de la formation du siliciure ont elles aussi un effet déterminant sur le siliciure lui-même. Ainsi l'effet des dopages sources et drains sur le siliciure a fait l'objet d'études approfondies.

Un grand nombre de dopants sont utilisés pour la fabrication des transistors CMOS. En fonction des zones à implanter, la nature, la dose et l'énergie des dopants sont différentes. Dans le cadre de cette étude, les implantations des sources et drains dopés N ont plus particulièrement été étudiées. L'arsenic (As) et le phosphore (P) sont les espèces majoritaires utilisées lors de ces implantations. Les doses varient de  $10^{13}$  à  $10^{16}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

Des implantations successives d'arsenic et de phosphore sont réalisées afin d'optimiser les performances des transistors. Ces accumulations de dopants dans le substrat ont un effet sur la siliciuration.

Tout d'abord, comme le montre la Figure III.28, après RTA1 (340°C – 30s), en fonction de la dose de dopant introduite, la couche de siliciure formée ne présente pas les mêmes résistances. Or, après RTA2 (390°C – 30s), les valeurs de résistances, quelle que soit la dose de dopant introduite dans le substrat, restent les mêmes ce qui indique qu'une même quantité de siliciure NiSi a été formée. Ainsi, les films de siliciure formés après RTA1 n'ont pas formé les mêmes phases suivant la dose de dopant introduite dans le substrat.

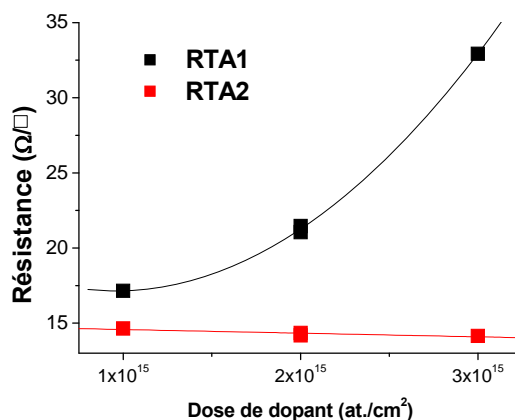


Figure III.28 – Variation de la résistance en fonction de la dose de dopant introduite dans le substrat silicium. Résistance des films mesurées après RTA1 (et retrait sélectif) et après RTA2.

Ensuite, quand les doses de dopants sont plus importantes dans le substrat, il y a un réel effet de blocage de la siliciuration. La Figure III.29 présente les variations de résistance de films de siliciure en fonction de la dose de dopant introduite dans le substrat poly-silicium.

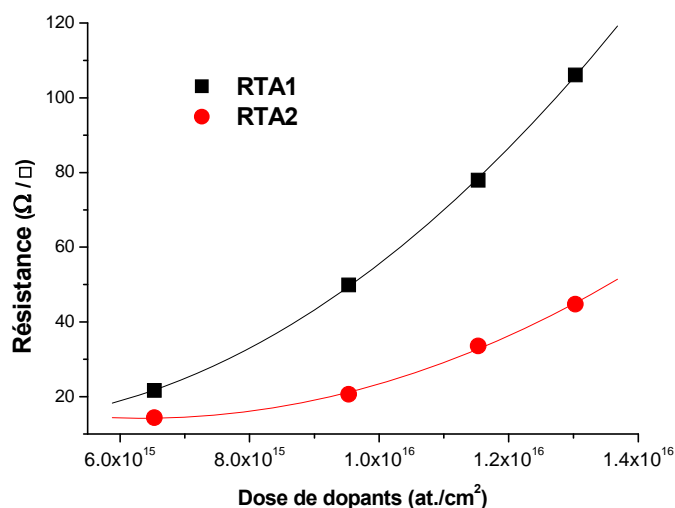
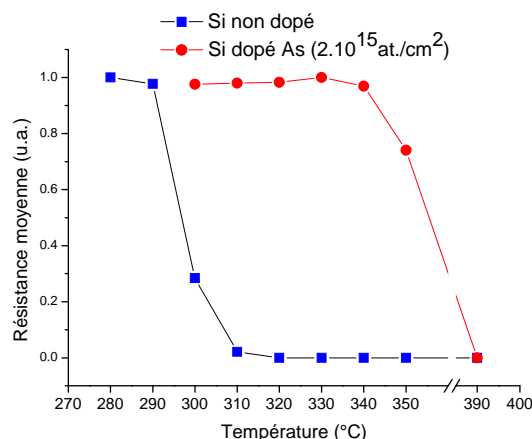


Figure III.29 – Variation de la résistance en fonction de la dose de dopant introduite dans le substrat poly-silicium. Résistance des films mesurées après RTA1 (et retrait sélectif) et après RTA2.

Comme pour la Figure III.28, on retrouve l'effet direct des dopants sur le ralentissement de la cinétique de formation des siliciures de Ni(Pt) qui se traduit par une augmentation de la résistance après RTA1.

Après le RTA2, les dopants introduits en quantités plus importantes ont pour effet d'augmenter la résistance du film. Ceci peut être corrélé à un ralentissement important de la cinétique de siliciuration puisque la totalité de la couche ne s'est pas transformée en phase NiSi. Cet effet est plus particulièrement mis en avant par la caractérisation de couches de siliciure sur substrat fortement dopé n dans le paragraphe 2.5.2.

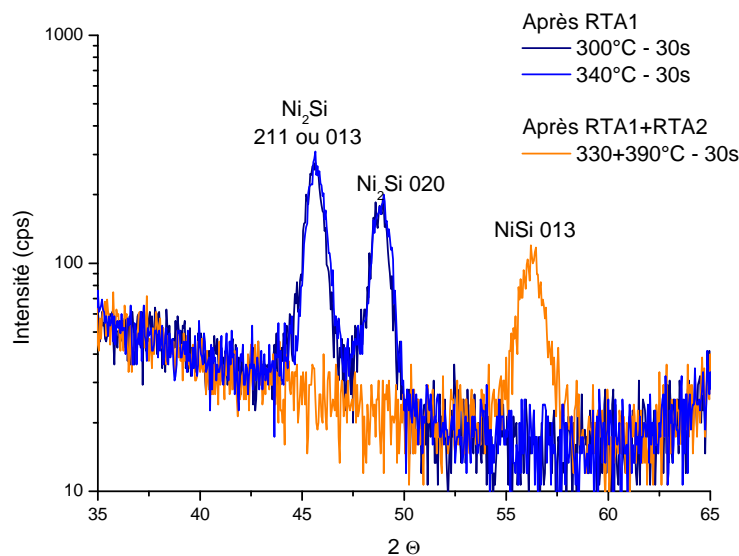
Les dopants influencent donc la cinétique de formation des phases du siliciure ce qui est décelable sur les courbes de transformation du siliciure sur substrat dopé. Cet effet du dopage est présenté dans la Figure III.30.



**Figure III.30 – Courbes de transformation de 10 nm de Ni(Pt) sur substrat silicium non dopé et sur substrat silicium dopé n (dose d'arsenic :  $2 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>).**

D'après ces courbes, il est nécessaire d'augmenter le budget thermique pour former la phase NiSi sur substrat silicium dopé n comparé à un substrat silicium non dopé. Le rôle de frein à la cinétique de formation des siliciures des dopants est la encore mis en avant.

La Figure III.31 confirme la présence des phases Ni<sub>2</sub>Si pour les valeurs de résistance les plus élevée à budget thermique le plus faible ainsi que la présence de la phase NiSi lorsque la résistance de la couche de siliciure diminue.

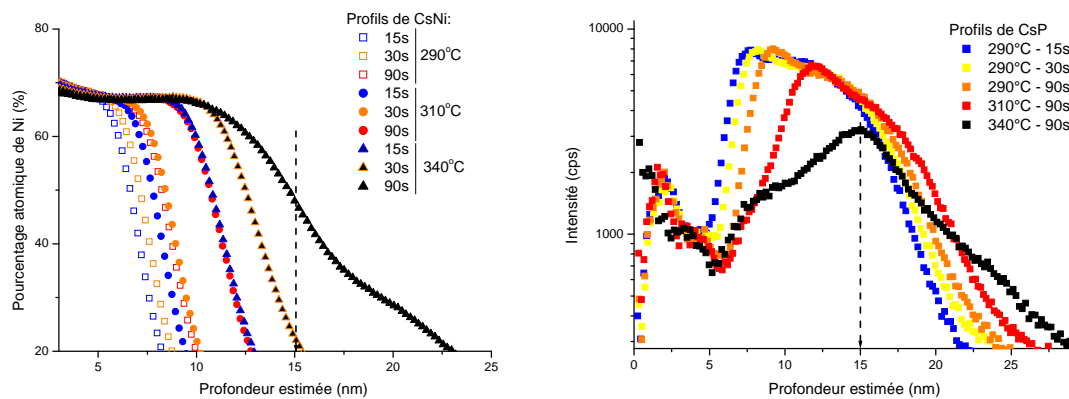


**Figure III.31 – Identification des orientations cristallines par XRD des phases formées après un ou plusieurs recuits sur substrat silicium dopé arsenic ( $2 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>).  $\lambda=1,54\text{\AA}$ .**

Une étude similaire à celle permettant d'obtenir la cinétique de formation de la phase Ni<sub>2</sub>Si sur substrat silicium non dopé, a été réalisée sur des substrats dopés n et p dans des conditions identiques à celles connues pour les sources et drains des transistors CMOS. La

dose totale de dopants introduite est de l'ordre de  $7.10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Les températures appliquées pour réaliser l'étude cinétique ont été augmentées par rapport à l'étude cinétique sur les plaques non dopées. En effet, l'ajout de dopants dans le substrat silicium ralentit la croissance des phases (Figure III.30). Quels que soient les dopants implantés, un recuit d'activation des dopants est effectué à plus de 1000°C avant le dépôt de Ni(Pt).

Les Figure III.32 présentent les résultats SIMS obtenus à partir des plaques dopées n. Les profils de nickel (quantifiés) et de phosphore sont représentés. Le front de siliciuration a été représenté par une ligne hachurée noire pour l'échantillon recuit à 340°C-90s.



**Figure III.32 – Profils SIMS des couches de siliciure sur substrat Si dopé n (arsenic et phosphore) en fonction du RTA1 pour les éléments (a) nickel et (b) phosphore.**

La répartition des dopants et en particulier le phosphore présenté sur la Figure III.32.b permet d'observer l'effet « chasse-neige » [Grove64] du siliciure qui durant sa croissance repousse une partie des dopants présents dans le substrat à l'interface siliciure/silicium.

Outre l'augmentation de l'épaisseur de siliciure en fonction du budget thermique, l'évolution du phosphore dans les couches analysées pour le RTA1 de 90s à 340°C est différente des autres profils de phosphore par la présence de deux épaulements du profil de phosphore à 10 et 15 nm. Bien que l'effet de la rugosité aux interfaces puisse perturber la mesure SIMS, l'application de ce budget thermique pourrait faire apparaître la phase NiSi qui expliquerait la répartition différente du dopant (cf. paragraphe suivant).

De l'ensemble des mesures, l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du Ni<sub>2</sub>Si sur substrat dopé n est estimée à  $1,2 \pm 0,10$  eV. Il y a un net ralentissement de la cinétique de siliciuration lors de l'implantation d'arsenic et de phosphore. Comparativement, sur substrat dopé p dont le dopant principal est le bore et de dose de l'ordre de  $5.10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, on trouve  $E_a = 0,92 \pm 0,10$  eV. Cette valeur est proche de la valeur de l'énergie d'activation de formation du Ni<sub>2</sub>Si sur substrat non dopé.

Pour comprendre les effets des dopants, caractérisons plus en détail l'évolution de leur répartition dans les siliciures.

### 2.5.2 Effets des dopants sur le siliciure : morphologie et composition

Les dopants du substrat produisent un effet significatif sur la morphologie du siliciure de Ni(Pt). Ils modifient la rugosité finale du siliciure. Des analyses par microscope à force atomique (AFM) dont les cartographies présentées en Figure III.33 ont permis d'établir la rugosité moyenne des siliciures après RTA2 sur substrat dopé ou non.

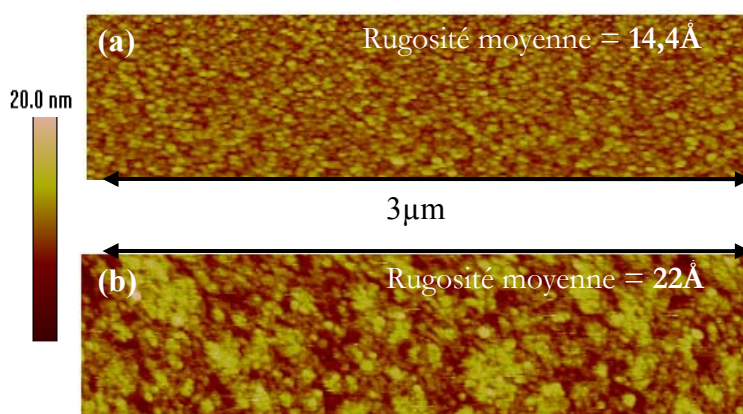
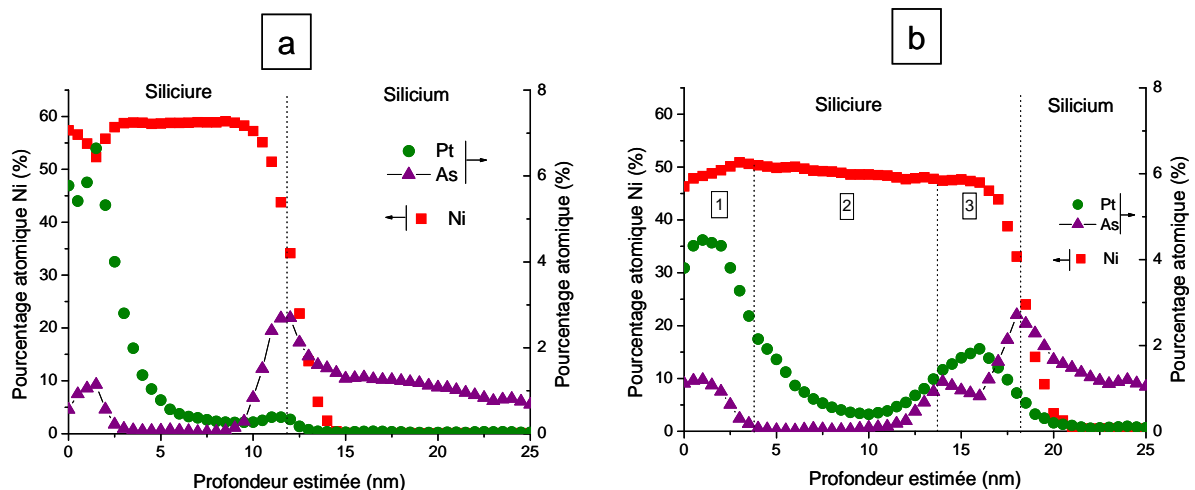


Figure III.33 – Cartographie par AFM d'échantillons siliciurés (NiSi) sur substrat dopé As ( $2.10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>) (a) et non dopé (b).

La taille des grains pour les siliciures sur substrat dopés n est inférieure ou égale à 50nm alors que moyennement plus gros pour les autres substrats. Ainsi, les grains sont de taille plus réduite sur le substrat dopé n ce qui pourrait avoir des incidences sur le contrôle de la siliciuration comme nous le verrons dans le Chapitre IV.

Afin de comprendre les effets des dopants sur la cinétique de siliciuration et leurs éventuelles interactions avec les autres espèces telles que le platine, la distribution des dopants dans le siliciure a été établie. L'évolution des dopants et du siliciure a pu être étudiée après chaque étape de recuit. Ce sont les résultats d'une démonstration de la sonde atomique tomographique (SAT) réalisée par P. Clifton et son équipe (*Imago Scientific Instruments*) qui ont permis de réaliser les profils montrés dans la Figure III.34. Cette analyse a été réalisée sur un substrat silicium dopé arsenic ( $2.10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>). La préparation de surface utilisée est le plasma d'ions argon et non pas le plasma réactif NH<sub>4</sub>F/NH<sub>3</sub> utilisé pour la quasi-totalité des analyses de cette thèse. Le dépôt de Ni(Pt) est de 9,5 nm.

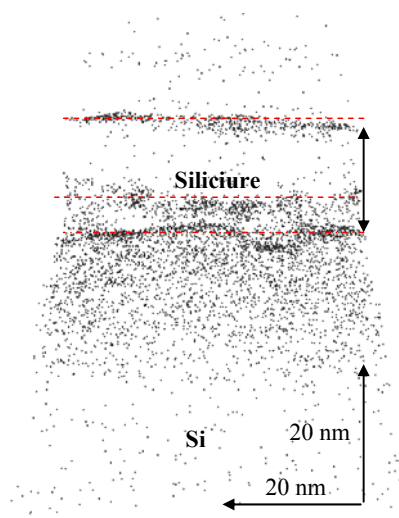


**Figure III.34 – Pourcentages atomiques des éléments Ni, Pt et As pour des siliciures a) après RTA1 290°C - 30s, b) après le même RTA1 suivi d'un retrait sélectif et d'un RTA2 390°C – 30s. Analyse réalisée par sonde atomique tomographique (*Imago Scientific Instruments*).**

La répartition des dopants dans le siliciure n'est pas homogène et peut se décrire par les mécanismes suivants :

- Après le 1<sup>er</sup> recuit (Figure III.34.a) la phase riche en nickel se forme. Un premier pic d'arsenic est présent à la surface du siliciure et a été attribué à l'effet Kirkendall [Jiang04]. En effet, au cours de la formation des siliciures de nickel, la différence de coefficient de diffusion entre les deux éléments génère un flux de lacunes. Ces lacunes peuvent s'agglomérer pour former des cavités où l'arsenic peut ségréger. Entre 3 et 9 nm, la concentration d'arsenic est quasi nulle. L'arsenic semble avoir une solubilité très faible dans les phases riches en nickel ce qui expliquerait qu'il soit rejeté lors de leurs croissances. A l'interface siliciure/silicium, l'arsenic s'est accumulé : il peut être ségrégué à cette interface [Jiang04b] ou former un composé riche en arsenic.
- Après RTA2 (Figure III.34.b), la phase NiSi se forme. Le pic d'arsenic en surface n'a pas évolué (Figure III.34.b - zone 1). Celui à l'interface (Figure III.34.a) a continué à être repoussé à l'interface siliciure / silicium hormis une petite quantité d'arsenic qui subsiste à la profondeur de l'interface observé après le RTA1 (Figure III.34.b - zone 2/3). Ces couches riches en arsenic sont représentées grâce à la sonde atomique tomographique sur la Figure III.35.



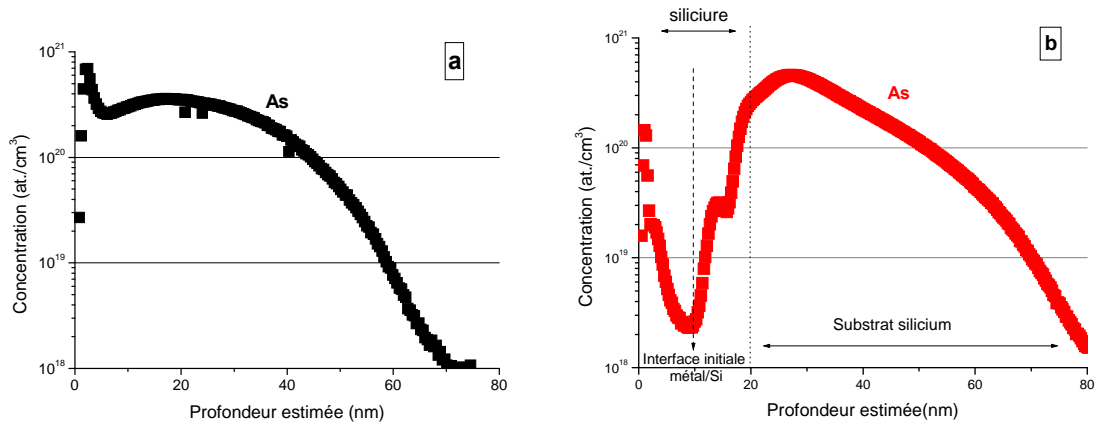


**Figure III.35 – Répartition de l'arsenic après RTA2 390°C – 30s dans le siliciure et le substrat silicium. Analyse réalisée par sonde atomique tomographique (*Imago Scientific Instruments*).**

Les couches d'arsenic les plus proches du substrat silicium ne semblent pas planaires. Leur morphologie semble affectée par la croissance des grains de siliciure.

Outre la répartition des dopants, une concentration plus importante de platine apparaît (Figure III.34.b - zone 3) entre les deux couches plus riches en arsenic. Ces accumulations à l'interface NiSi/silicium sont à distinguer : pour le platine, c'est la diffusion à travers la phase NiSi qui est responsable de son accumulation à l'interface. Pour l'arsenic il s'agit de l'effet « chasse-neige », la diffusivité de l'arsenic dans les gammes de température de la siliciuration du nickel étant très faible.

Les profils SIMS présentés en Figure III.36 de l'élément arsenic permettent d'appréhender l'évolution de la distribution des dopants dans le substrat silicium et le siliciure après siliciuration (après le RTA2). La ligne hachurée dans la zone siliciurée de la Figure III.36 représente l'interface initiale métal/Si avant siliciuration. Ceci explique le décalage latéral de des échelles verticales d'environ 5nm du profil d'arsenic avant et apres siliciuration.

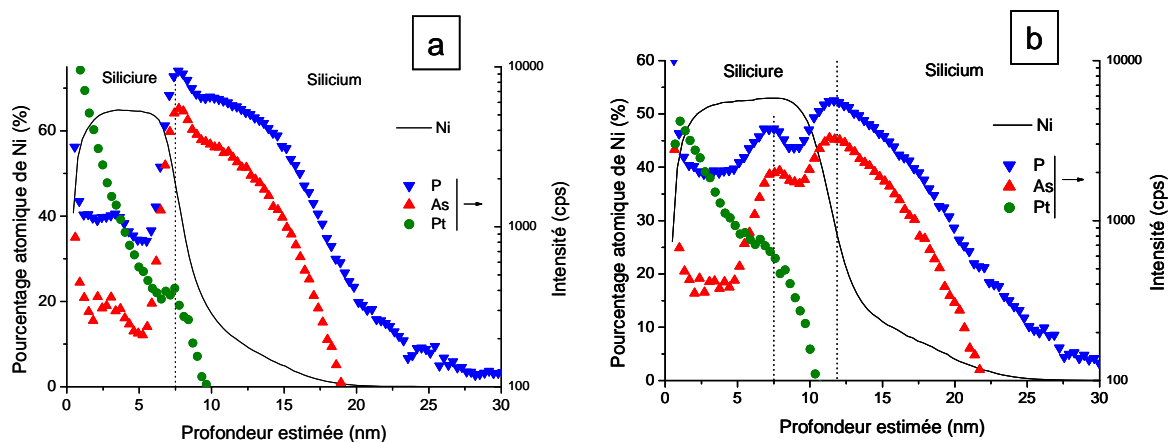


**Figure III.36 – Profils SIMS de l’élément As d’un même substrat silicium implanté avant dépôt métallique (a) et après siliciuration (b). La dose d’arsenic est de  $1.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. L’épaisseur de Ni(Pt) déposée est de 10nm. Le RTA1 à 340°C suivi d’un retrait sélectif et le RTA2 à 390°C ont été appliqués.**

La répartition des dopants (le profil de phosphore étant identique à celui de l’arsenic) dans la couche de NiSi n’est pas homogène. Tout comme pour l’analyse par SAT, le SIMS permet de détecter l’accumulation d’arsenic en surface et à l’interface siliciure/silicium ainsi que la zone d’accumulation provenant de l’ancienne interface phase riche en nickel/silicium formée durant le RTA1.

Bien que non caractérisé dans ces études, il est à noter que Zaring et al ont analysé la distribution du bore implanté dans le substrat silicium avant et après l’étape de siliciuration du nickel [Zaring91]. Les profils sont semblables à ceux trouvés pour les autres dopants.

Enfin, le siliciure et la répartition des dopants sont décrits lorsque le silicium est implanté dans des conditions identiques à celles connues pour les sources et drains des transistors CMOS. Les profils des éléments Ni, Pt, As et P sont représentés dans la Figure III.37.



**Figure III.37 – Profils SIMS des éléments Ni, As, P et Pt pour un substrat Si dopé n (dont la dose totale des dopant est de  $7.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) a) après RTA2 390°C – 30s, b) après 400°C – 10 min. Couche de Ni(Pt) d’épaisseur 12 nm et RTA1 appliqué de 30s à 340°C.**

Le premier recuit (RTA1) permet la formation d'une phase riche en nickel. Pour les doses importantes de dopants introduit, le RTA2 à 390°C pendant 30s ne permet pas de former la phase NiSi. L'accumulation de dopants à l'interface siliciure/silicium (Figure III.37.a) bloque la réaction de transformation de phase. Cependant, après un recuit additionnel de 10min à 400°C, la phase NiSi se forme et la répartition des dopants suit les mécanismes décrits dans les paragraphes précédant.

Un dernier aspect de l'intégration du siliciure de Ni(Pt) dans l'environnement CMOS reste à prendre en compte : les effets de taille de zone à siliciurer et des structures adjacentes à ces zones sur la formation du siliciure.

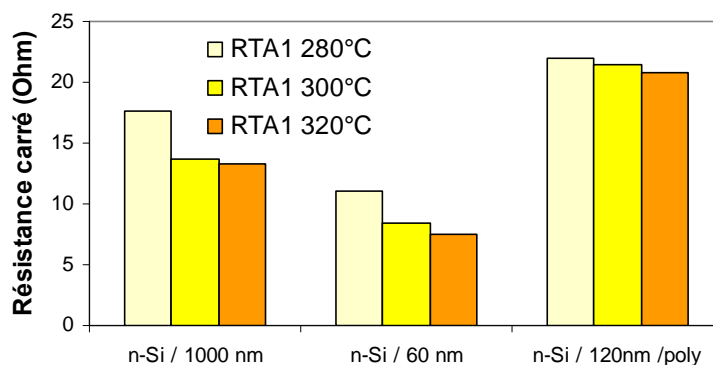
### 3 Intégration du siliciure dans un environnement tridimensionnel

Le phénomène de migration anormale du nickel n'étant décelable que dans un environnement CMOS, l'intégration du siliciure dans un environnement tridimensionnel aux dimensions nanométriques a fait l'objet d'une attention particulière. L'influence des dimensions des zones à siliciurer a été étudiée sur la formation du siliciure.

#### 3.1 Tests paramétriques et mesures de résistances

Les mesures de résistance de différentes zones siliciurées sont réalisées sur des structures de test dédiées comprises sur les plaques avec d'autres motifs (comportant des transistors MOS). Ces mesures ne sont réalisées qu'après la mise en place des contacts métalliques c'est-à-dire **après un budget thermique de 400°C d'environ 10 min**. Elles permettent d'obtenir une information relative sur la quantité de siliciure (NiSi) formé en fonction de différents paramètres : plus la résistance de la couche diminue, plus du siliciure s'est formé (la couche de NiSi est supposée être toujours la même). Les résistances sont mesurées pour différentes tailles de zone à siliciurer et pour différents types de motifs avoisinant la zone à siliciurer : une ligne de siliciure entre deux tranchées d'isolation ou entre deux lignes de polysilicium (grille du transistor).

La Figure III.38 présente l'évolution des résistances carrées de lignes siliciurées en fonction de la température du RTA1 appliquée à un film Ni(Pt) d'épaisseur 12 nm.



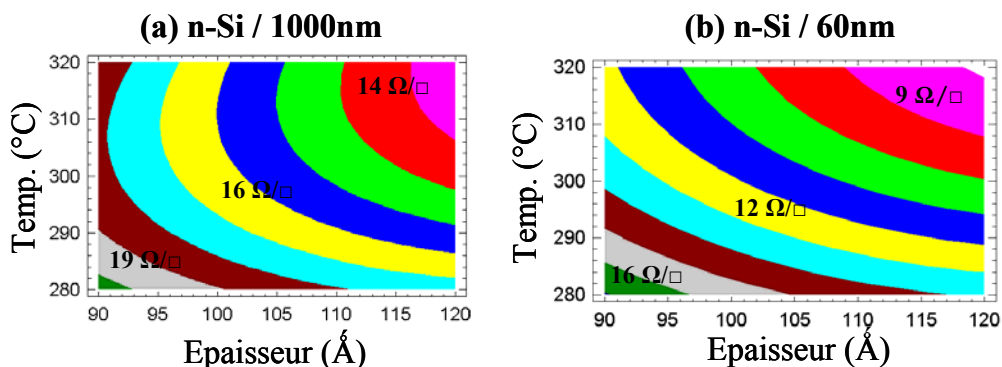
**Figure III.38 – Résistances de zones siliciurées mesurées après formation du premier niveau métallique en fonction de la température du RTA1. L'épaisseur du film de Ni(Pt) est de 12 nm.**

Tout d'abord, selon le type d'environnement local, la résistance et donc l'épaisseur de siliciure formé varient : moins de siliciure se forme lorsque la zone à siliciurer est enclavée entre deux grilles polysilicium (résistances à droite de la Figure III.38). Il est à noter que, pour les lignes de siliciure entre deux grilles de polysilicium, le dépôt du film de Ni(Pt) est plus faible. Cette diminution d'épaisseur est liée à la technique de dépôt (§1.2 de ce chapitre). L'un des enjeux du développement de nouvelles chambres de dépôts métalliques est d'améliorer l'uniformité de la couche métallique déposée quelles que soient les zones à recouvrir.

Pour un environnement ouvert, plus la zone à siliciurer est étroite, plus la quantité de siliciure formée est importante : les effets de bords de ligne sont plus importants sur les lignes de largeur réduite. Enfin, quelle que soit la structure choisie, la résistance de la couche de siliciure tend à diminuer avec l'augmentation de la température du RTA1. Cette diminution de résistance est toutefois faible pour les « grandes » zones à siliciurer (1000 nm) à partir de 300°C : la diminution de résistance n'est que de 3% pour ces zones alors qu'elle est de plus de 10% pour les zones réduites.

Par les effets de bords de ligne, pour les petites dimensions, l'aire effective de la zone à siliciurer est augmentée. En effet les flancs des zones à siliciurer deviennent des interfaces métal/Si qui étaient négligeables pour les dimensions plus grandes et ainsi permettent une diminution de la résistance mesurée.

Les résistances carrées des mêmes structures ont été mesurées après avoir fait varier l'épaisseur du film de Ni(Pt) déposé et la température du RTA1 pour des lignes « larges » (1000 nm) et « étroites » (60 nm). L'analyse des résultats de type « plan d'expérience » a permis de modéliser les tendances d'évolution de la résistance en fonction des paramètres épaisseur et température. Les résultats sont présentés sur la Figure III.39.



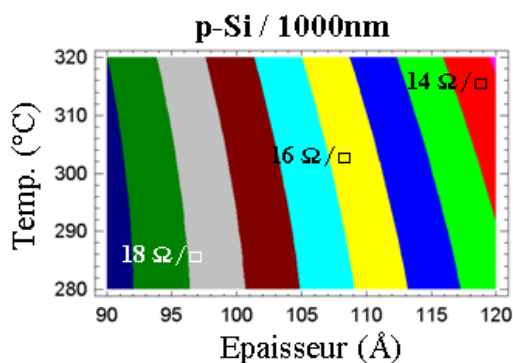
**Figure III.39 – Evolution des résistances de zones siliciurées en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) et de la température du RTA1 (a) zone active dopée n « large » de 1000 nm, (b) zone active dopée n « étroite » de 60 nm. Mesures après recuit 400°C/10min.**

Pour les zones larges (Figure III.39.a), au delà de la température critique pour une épaisseur considérée (température critique qui varie avec l'épaisseur mais qui est de l'ordre de 290-300  $^{\circ}\text{C}$ ), il y a une quasi indépendance de la résistance avec la température du RTA1 : Lors du RTA1 tout le film de Ni(Pt) déposé a réagi. Inversement, pour des RTA1 inférieurs à cette température critique, une partie de la couche de Ni(Pt) ne réagit pas. Elle est retirée lors du retrait sélectif (suivant le RTA1) diminuant in fine l'épaisseur de la couche de NiSi et donc de la résistance.

On notera ici que les courbures de ce graphique issues de la simulation théorique du comportement des résistances à plus haute température (au dessus de 300 $^{\circ}\text{C}$ ) ne sont pas réelles. Il s'agit ici d'un artefact à ne pas considérer.

Pour les zones étroites (Figure III.39.b) la résistance diminue systématiquement avec la température.

Dans le cas des zones actives dopées p les résultats obtenus sont encore plus prononcés que sur les zones actives larges dopées n (Figure III.40).



**Figure III.40 - Evolution des résistances de zones siliciurées en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) et de la température du RTA1 sur zone active dopée p « large » de 1000 nm. Mesures après recuit 400°C/10min.**

La température du RTA1 n'affecte pas la quantité de siliciure formé : toute la couche de Ni(Pt) a réagi après le RTA1.

On notera que les études cinétiques en fonction du type de dopage ont montré (§2.5.1) une énergie d'activation plus faible sur substrat dopé p comparé à un substrat dopé n.

Il apparaît donc ici deux régimes différents – pour les gammes d'épaisseur et de température considérées – ayant une influence sur la formation du siliciure :

- Toute la couche de Ni(Pt) est consommée après le RTA1 pouvant signifier le début de la croissance de la phase NiSi. Cela est le cas pour les zones larges dopées p et dopées n à plus haute température.
- Toute la couche de Ni(Pt) n'est pas consommée et seule les phases riches en nickel doivent se former : la cinétique de siliciuration a probablement été ralentie notamment sur les zones étroites.

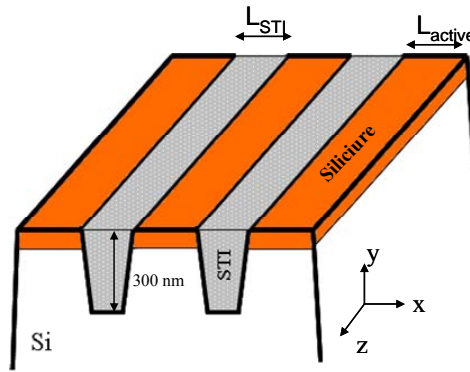
Afin de caractériser le siliciure dans un environnement contraint après différents budgets thermiques et pour différentes conditions de siliciuration, des études sur des lignes de siliciure ont été réalisées. Le but de l'étude est de prendre en compte les effets dimensionnels sur le comportement du siliciure. En particulier les contraintes générées par les tranchées d'isolation (ou STI - *Shallow Trench Isolation*) augmentent avec la réduction de la taille de la zone à siliciurer [Eberlein08] et peuvent influencer la formation du siliciure.

## **3.2 Caractérisation de lignes de siliciures**

La caractérisation physique du siliciure sur plaques avec des transistors MOS aux dimensions nanométriques est particulièrement difficile à réaliser. Aussi pour contourner ce problème, des structures de tests ont été réalisées permettant de caractériser le siliciure dans les mêmes conditions de formation que lors des études sur plaques sans motifs.

### **3.2.1 Présentation des structures**

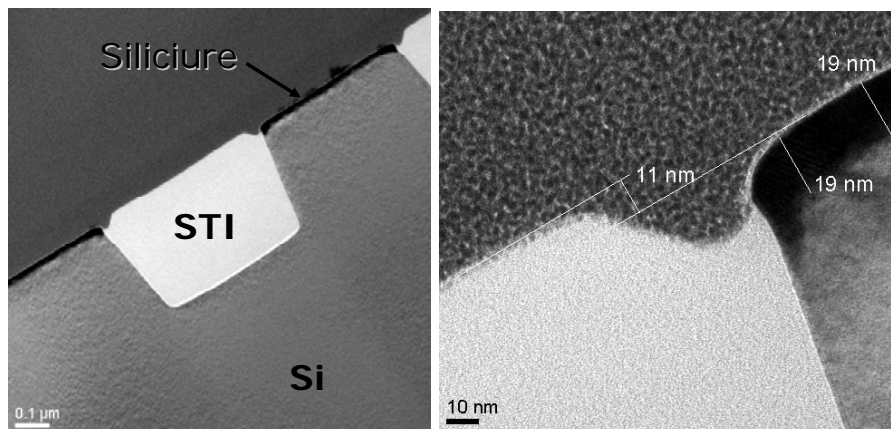
Les structures de tests couvrent un carré de 2 mm<sup>2</sup>. La taille de ces zones permet de réaliser des mesures type SIMS ou XRD. Les boîtes de mesures présentent différentes densités de lignes de siliciure et de STI avec des tailles de lignes variant de 0,5 à 80µm. La Figure III.41 représente schématiquement ces structures de test.



**Figure III.41 – Représentation schématisée des structures de tests caractérisées. La largeur des lignes de siliciure ( $L_{active}$ ) et de STI ( $L_{STI}$ ) varie de 0,5 à 80  $\mu m$ .**

Le substrat silicium des zones à siliciurer est dopé n dans des conditions similaires (dopants, doses et énergies) à celles connues pour les sources et drains des transistors CMOS.

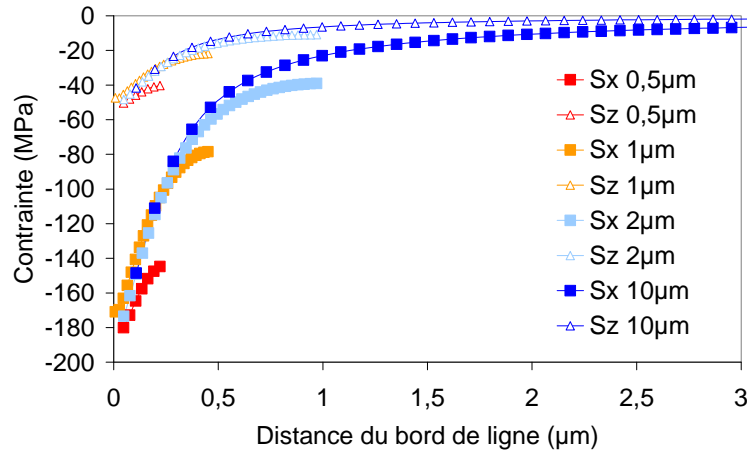
Une coupe transversale par TEM est présentée sur la Figure III.42. Hormis les effets de bords, les lignes siliciurées sont relativement uniformes en épaisseur de siliciure formé.



**Figure III.42 – Coupes transversales par TEM de lignes de siliciures et d'une ligne de STI. Le siliciure est plus important en bord de ligne à cause de la géométrie du STI (inhérente à son procédé de fabrication).**

### 3.2.2 Modélisation des contraintes

Les trois directions des contraintes sont définies sur la Figure III.41. Les lignes sont supposées infinies dans leur longueur (direction  $z$ ). La contrainte générée par les motifs dans la direction perpendiculaire au substrat (direction  $y$ ) est supposée nulle. Les contraintes induites dans le substrat silicium (ou zone active) proviennent de la discordance entre le STI et le silicium. Le module d'Young du STI est estimé à  $E = 60$  GPa. La température de relaxation des contraintes est approximée à  $1000^{\circ}C$ . La modélisation des contraintes dans le silicium avant la siliciuration selon les axes  $x$  ( $S_x$ ) et  $z$  ( $S_z$ ) sont présentés dans la Figure III.43.

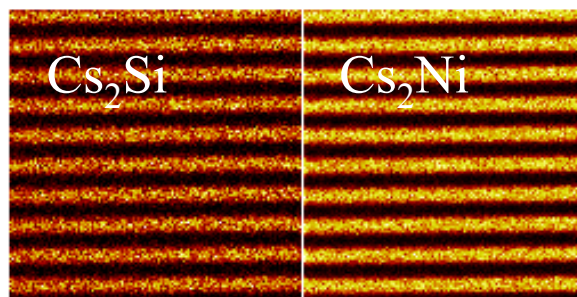


**Figure III.43 – Modélisation des contraintes dans les lignes de silicium en fonction de la largeur des lignes. L'axe x représente la largeur de la ligne. L'axe z représente la longueur de ligne siliciurée. Modélisations réalisées par F. Cacho.**

L'effet de la contrainte selon l'axe z est négligeable comparé à celui selon l'axe x. Les contraintes générées selon l'axe x sont plus fortes en bord de ligne et cela quelle que soit la largeur de la ligne étudiée. De plus, la relaxation de la contrainte selon l'axe x est plus importante pour les lignes les plus larges. Ainsi la contrainte modélisée semble plus importante pour les petites dimensions.

### 3.2.3 Procédure expérimentale

Différents échantillons ont été caractérisés par ToF-SIMS, outil de caractérisation du siliciure permettant d'obtenir les profils des éléments chimique dans l'épaisseur de l'échantillon analysé. Les lignes de siliciure et de STI sont discriminables par cette technique (Figure III.44).



**Figure III.44 – Images ioniques (19,5x19,5 μm<sup>2</sup>) obtenues par ToF-SIMS pour des lignes de siliciure et de STI de 1 μm de largeur. Les espèces Cs<sub>2</sub>Si et Cs<sub>2</sub>Ni sont acquises.**

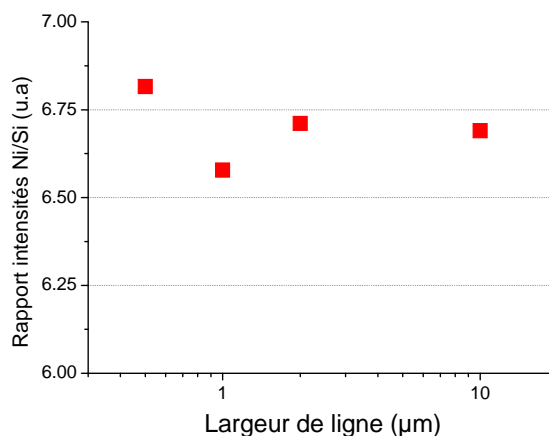


Le rapport des intensités des espèces  $\text{Cs}_2\text{Ni}$  et  $\text{Cs}_2\text{Si}$  (Ni/Si) est étudié en fonction de la densité des lignes (pour faciliter les analyses, les largeurs des lignes siliciurées et STI ont été choisies identiques). Les espèces Pt, P, As et O ont également été mesurées.

Les mesures ont été réalisées sur divers échantillons pour lesquels le dopage du substrat silicium, l'épaisseur de couche de Ni(Pt) et la température du RTA1 sont différents.

### 3.2.4 Evolution de la formation du siliciure en fonction de la zone à siliciurer

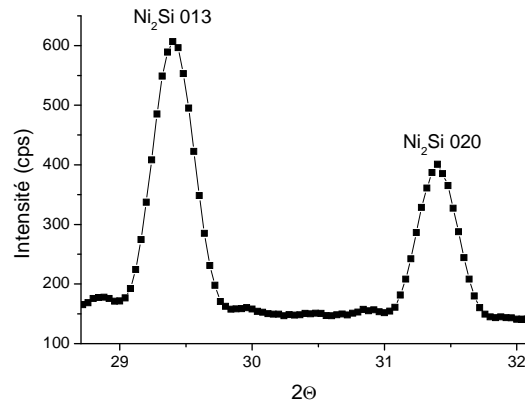
Dans un premier temps, les boîtes de mesures avec des lignes de différentes largeurs ont été comparées. La Figure III.45 présente l'évolution du rapport des intensités Ni/Si dans la couche de siliciure en fonction de la largeur de ligne étudiée.



**Figure III.45 – Evolution du rapport des intensités de Ni/Si en fonction de la largeur des lignes. Siliciure formé sur substrat dopé n dont la couche de Ni(Pt) de 12 nm a subi un RTA1 à 280°C pendant 60s.**

Pour les largeurs de grille considérées, le rapport Ni/Si n'évolue pas de manière significative. Bien que les contraintes générées par les STI peuvent avoir un impact sur la cinétique de formation du siliciure de Ni(Pt), à ces dimensions peu de variations sont notables.

Des analyses complémentaires par XRD ont été réalisées pour identifier ces phases riches formées après le RTA1. Les faibles épaisseurs des siliciures étudiés et l'aire des motifs ( $2\text{mm}^2$ ) ne permettent pas d'obtenir une réponse significative avec un équipement standard de laboratoire. Aussi certains échantillons ont été analysés à l'ESRF sur la ligne D2AM. La Figure III.46 présente les résultats obtenus pour un échantillon recuit à 280°C d'épaisseur initiale de film Ni(Pt) à 12 nm.



**Figure III.46 – Spectre  $\theta$ -2  $\theta$  obtenu par XRD à l'ESRF pour un réseau de lignes de 0,5 $\mu$ m. L'épaisseur de Ni(Pt) est de 12 nm et le RTA1 appliqué est de 280°C - 60s sur substrat Si dopé n ( $\lambda=1,0018\text{\AA}$ ).**

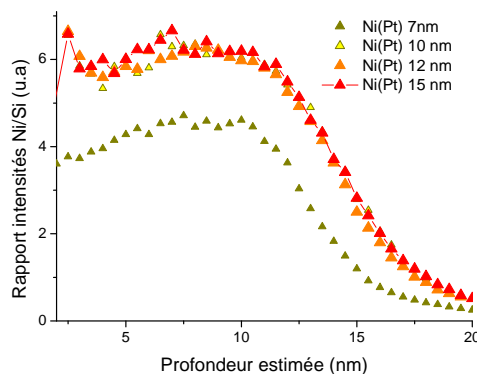
Seule la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  a été identifiée pour cet échantillon. Le rapport Ni/Si estimé en ToF-SIMS bien que non calibré permet l'analyse relative des échantillons. Bien qu'une analyse XRD pour tous les échantillons n'a pas été effectuée, les échantillons présentant un rapport Ni/Si identique à celui de l'échantillon analysé en XRD (12nm Ni(Pt) + RTA1 280°C) peuvent être considérés comme un siliciure  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

Il est à noter que l'analyse par ToF-SIMS peut perturber les résultats et modifier artificiellement le ratio Ni/Si par effet de moyenne avec les lignes de STI. Cependant, pour les lignes de 10 $\mu$ m le signal a pu être acquis pour une seule ligne de siliciure. Les effets parasites ont été estimés de l'ordre de 3%.

### **3.2.5 Analyse du siliciure formé sur des lignes**

Suite à ces constatations nous avons comparé les effets de différents paramètres influant sur la formation du siliciure - dopage, épaisseur de la couche de Ni(Pt) et RTA1 - pour les boîtes de mesure avec les lignes de siliciure.

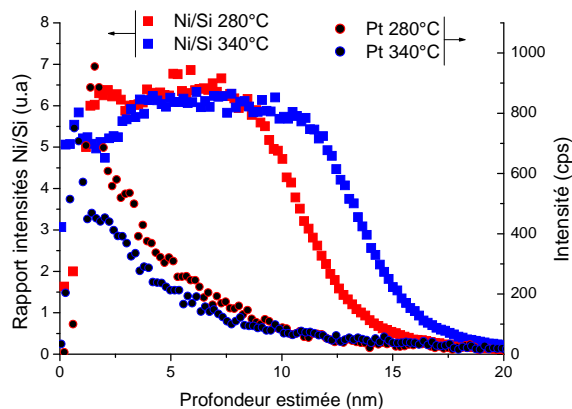
La Figure III.47 présente l'évolution du rapport Ni/Si en fonction de l'épaisseur de Ni(Pt) déposée après un même RTA1 280°C pendant 60s.



**Figure III.47 – Rapport Ni /Si (non quantifié) en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt). RTA1 à 280°C pendant 60s. La largeur des lignes du motif étudié est de 2  $\mu\text{m}$ .**

Suivant l'épaisseur de Ni(Pt) déposée, deux régimes de siliciuration apparaissent après le RTA1 à 280°C : pour la couche de Ni(Pt) de 7 nm, le RTA1 permet la formation d'une phase au ratio Ni/Si proche de la phase NiSi. Pour les films de Ni(Pt) plus épais, il n'y a pas de différences décelables : seules les phases riches en nickel sont formées.

Les mêmes types d'échantillons ont été caractérisés mais pour des températures de RTA1 différentes. La Figure III.48 présente les résultats obtenus pour deux températures de recuit différentes appliquées à une couche de Ni(Pt) d'épaisseur 12 nm.

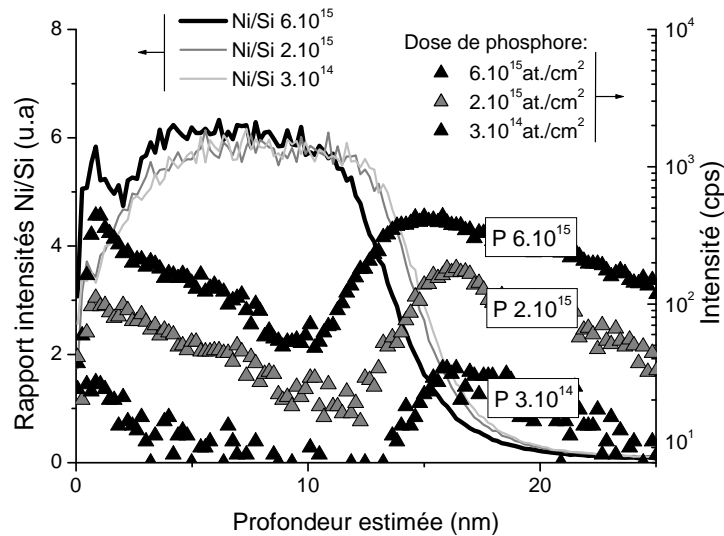


**Figure III.48 – Evolution du rapport Ni/Si et de la distribution de l'élément Pt en fonction du RTA1 appliqué. La largeur des lignes du motif étudié est de 2  $\mu\text{m}$ .**

Tout comme cela avait été identifié lors des analyses de cinétique sur substrat dopé n (§2.5.1), la température du RTA1 ne semble affecter que la quantité de siliciure formé et non la phase.

Enfin, une dernière série d'échantillons dont la dose de phosphore introduite dans le substrat silicium varie de  $3 \cdot 10^{14}$  à  $6 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> a été analysée. La Figure III.49 présente les

résultats obtenus pour une couche de siliciure obtenu à partir d'une couche de Ni(Pt) de 10 nm recuite à 340°C.



**Figure III.49 – Rapport Ni/Si et profil de phosphore associés en fonction de la dose de phosphore implanté dans le substrat silicium (énergie de 6keV). La largeur des lignes du motif étudié est de 2  $\mu\text{m}$ .**

La croissance du siliciure ne semble avoir été ralentie que dans le cas de la dose de phosphore la plus élevée en comparaison des doses plus faibles. Hormis cet effet sur le siliciure, la répartition du phosphore dans le siliciure est corrélée à la dose introduite initialement dans le substrat.

### 3.3 Discussion

L'intégration du siliciure dans des structures – simples en comparaison d'un transistor CMOS – induit des modifications sur la formation du siliciure.

Les mécanismes de réaction à l'état solide monodimensionnel (sans motif) sont transposables à ces analyses sur lignes de siliciure :

- Le RTA1 permet la formation et la croissance des phases riches en nickel. Cependant pour les zones à siliciurer de grande dimensions (de l'ordre du micron) dans le cas des épaisseurs de film de Ni(Pt) les plus faibles (7 nm) et/ou de températures de RTA1 élevés (supérieures à 300°C) un début de croissance de la phase NiSi est envisageable.
- Les dopants de type n (As ou P) introduits dans le substrat silicium freinent la cinétique de formation du siliciure.

Des effets spécifiques aux zones siliciurée dans un environnement tridimensionnel ont été mis en avant pour les dimensions les plus réduites :

- Les contraintes induites par les motifs pourraient ralentir la cinétique de siliciuration pour les dimensions les plus réduites (§3.1).
- La quantité de Ni(Pt) réagissant pour former un siliciure est plus sensible à la température (Figure III.39.b).
- La consommation de silicium effective lors de la croissance du siliciure diminue à cause des fronts de siliciuration latéraux induit par les effets de bords (Figure III.42).

## 4 Conclusion

La formation du siliciure de Ni(Pt-5%) a été suivie pour chaque étape ayant lieu lors de l'intégration du siliciure dans la fabrication du transistor CMOS.

L'analyse du siliciure dans un environnement tridimensionnel a permis de mettre en avant l'effet des contraintes induites par l'environnement local sur la formation du siliciure de Ni(Pt) ainsi que de comparer les modes de croissance du siliciure avec ceux établis sur pleine plaque.

Les études ont été réalisées dans les conditions standards de l'industrie de la microélectronique. Les dopants, leur nature et leur dose, affectent la cinétique de formation du siliciure, en particulier les dopants n qui ralentissent cette cinétique. Les dopants sont repoussés aux interfaces (y compris surface) à cause de leur faible solubilité dans les différents siliciures formés.

Les préparations de surface avant dépôt de la couche de Ni (Pt) affectent la formation des premières phases se formant après le RTA1. Une préparation du silicium réduisant les contaminants de surface semble permettre la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et une accumulation importante (quelques pourcents) du platine à l'interface siliciure/silicium. La répartition des éléments minoritaires tels que le platine est influencée par la formation des différentes phases.

Pour un substrat silicium dopé n (As et P), l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) et les budgets thermiques appliqués étant faibles, ce sont essentiellement les phases riches en nickel qui se forment lors des étapes de siliciuration, la phase NiSi ne se formant qu'avec les budgets thermiques additionnels.

L'intégration et la formation du siliciure de Ni(Pt) forment un système complexe comprenant de nombreux paramètres. Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, les paramètres critiques identifiés le sont aussi pour le « contrôle » de la siliciuration des transistors à grande échelle.

## Bibliographie

- [Akutsu07]** Akutsu H., Itokawa H., Nakamura K., Iinuma T., Suguro K., Uchida H., Tada M., Extended Abstracts of the International Conference on Solid State Devices and Materials, p296-297, 2007.
- [Bae04]** Bae M.S., Ji H.H., Lee H.J., Oh S.Y., Huang B.F., Yun J.G., Wang J.S., Park S.H., Lee H.D., Japanese Journal of Applied Physics 43, p 91-95, 2004.
- [Besser07]** Besser, P. ; Lavoie, C.; Ozcan, A.; Murray, C.; Strane, J.; Keith Wong; Gribelyuk, M.; Yun-Yu Wang; Parks, C.; Jordan-Sweet, J. , Microelectronic Engineering 84, no 11, p 2511-2516, 2007.
- [Chamirian04]** Chamirian, O.; Lauwers, A.; Kittl, J.A.; Van Dal, M.; De Potter, M.; Vrancken, C.; Lindsay, R.; Maex, K; MRS 810, p147-152, 2004.
- [Detavernier04]** Detavernier C., Lavoie C., Applied Phys. Lett. 84 , no18, 2004.
- [Eberlein08]** Eberlein M., Escoubas S., Gailhanou M., Thomas O., Rohr P. et Coppard R., Thin solid films 516, 2008.
- [Finstad78]** Finstad T.G., Thin solid films 51, p411-424, 1978.
- [Foggiato05]** Foggiato J., Yoo W. S., IEEE/SEMI 2005 ASMC.
- [Froment03]** Froment B., Muller M., Brut H., Pantel R., Carron V. Et al., ESSDERC 2003 - 33rd European Solid-State Device Research Conference, 2003.
- [Goh07]** Goh F., Sih V.K.T., Tan W.L., Ismail Z., ECS Transactions 11(2), p321, 2007.
- [Grove64]** Grove A.S., Leistiko O. et Sah C.T., J. Appl. Phys. 35, 1964
- [Hanestad06]** Hanestad R., Olson E.D., Fussy M., US Patent Publication 20060266373 (2006).
- [Hoummada07]** Hoummada K., “Etude de la redistribution des dopants et des éléments d’alliages lors de la formation des siliciures”, thèse, Marseille : Université Paul Cézanne Aix-Marseille III L2MP 2007.
- [Imbert07]** B Imbert, C Guichet, S Bonnetier, S Zoll, M Juhel, M Hopstaken, P Clifton, O Thomas, Microelectronic Engineering 84, no11 (2007) p2523.
- [Imbert08]** Imbert.B, Zoll. S, Garnier P., et al., Materials Science & Engineering B,2008
- [Imbert09]** Imbert B., Butterbaugh J., Zoll S., SMETACH 2009 (à paraître).
- [Istratov05]** Istratov A.A., Zhang P. et al., Journal of applied phys. 97, 2005.
- [Jiang04]** Jiang Y.-L., Agarwal A., Ru G.-P., Qu X.-P., Poate J., Li B.-Z. Et Holland W., Appl. Phys. Lett. 85, 2004
- [Jiang04b]** Jiang Y.-L., Agarwal A., Ru G.-P., Qu X.-P., Poate J. et Li B.-Z, IEEE, 2004.
- [Kittl07]** Kittl, J.A. ; Pawlak, M.A.; Torregiani, C.; Lauwers, A.; Demeurisse, C.; Vrancken, C.; Absil, P.P.; Biesemans, S.; Detavernier, C.; Jordan-Sweet, J.; Lavoie, C., Applied Physics Letters, v 91, n 23, p 232102-1-3, 2007
- [Kuratomi06]** Kuratomi, T. ; Tanaka, K.; Diehl, D.I.; See-Eng Phan; Xinliang Lu; Or, D.; Jianxin Lei; Gigi Lai; Lavu, K.; Chong Jiang; Moraes, K.; Chien-Teh Kao; Futase, T.; Maekawa, K.,

- Advanced Metallization Conference 2006 (AMC 2006). Proceedings, 2007, p 611-16
- [Lau82]** Lau C.K., See Y.C., Scott D.B., Bridges J.M., Perna S.M., et Davies R.A., IEDM Tech Dig., 1982.
- [Lauwers01]** Lauwers A., Steegen A., de Potter M., Lindsay R., Satta A., Bender H., et Maex K., Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 19, no. 6, p. 2026-2037, 2001.
- [Lu02]** Lu J.P., Miles D., Zhao J., Gurba A., Xu Y., Lin C., Hewson M. et al., International Electron Devices Meeting. Technical Digest, 2002.
- [Olowolafe76]** Olowolafe J.O., Nicolet M.A. et Mayer J.W., Thin Solid Film 38, 1976.
- [Seger05]** Seger J., Hellström P.-E., Applied physics letter 86, 2005.
- [Tsuchiaki04]** Tsuchiaki M., Ohuchi K. et Hongo C., Jap. Journal Appli. Phys. 43, no.8A, p5133-5173, 2004.
- [Yang06]** Yang R., Loh W.Y., Yu M.B., Xiong Y.-Z. et al., IEEE 27, 2006.
- [Zaring91]** Zaring C., Jiang H, Svensson B.G., Ostling M., Applied Surface Science 53, p147-152, 1991.





# **Chapitre IV :**

## **Formations anormales du siliciure de nickel**

---

Ce dernier chapitre traite de la formation du siliciure de Ni(Pt) lors de son intégration dans les transistors CMOS et plus particulièrement des cas de sa formation anormale. Dans un premier temps, l'impact et les solutions proposées dans la littérature à la formation de siliciures de manière anormale sont détaillés. Ensuite, les études statistiques sur le nombre de fuites électriques des zones actives dopées n mettent en avant plusieurs paramètres ayant déjà une influence sur la formation normale du siliciure. Dans un second temps, les différentes morphologies de migration anormale du siliciure sont détaillées. Enfin, pour deux types de défauts issus de la migration anormale du siliciure, les phases ont été identifiées et un mécanisme de formation est proposé dans chacun des cas.

---

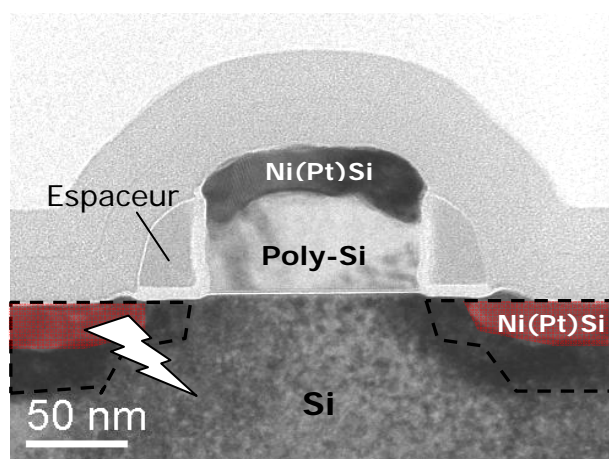


<b>Chapitre IV .....</b>	<b>147</b>
<b>1 Contexte de l'étude .....</b>	<b>151</b>
<b>2 Etat de l'art des phénomènes marginaux impactant la viabilité des transistors CMOS .....</b>	<b>153</b>
2.1 Les premiers axes de recherche sur la migration anormale du nickel .....	153
2.2 Instabilités thermiques d'un film de NiSi et migration anormale du nickel .....	155
<b>3 Etudes statistiques des paramètres influents sur la migration du nickel à basse température dans un environnement CMOS.....</b>	<b>156</b>
3.1 Effet dimensionnel : réduction des dimensions des zones à siliciurer.....	157
3.2 Dopants : variation de la dose de phosphore .....	158
3.3 Effet des préparations de surface .....	161
3.4 Influence de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt).....	163
3.5 La température du RTA1 .....	164
3.6 Discussion .....	164
<b>4 Analyses structurales et morphologiques de la migration anormale du nickel dans le silicium .....</b>	<b>168</b>
4.1 Techniques d'observation des défauts .....	169
4.2 Caractérisation du nickel migrant sous les espaceurs .....	170
<b>5 Evolution du siliciure en fonction du budget thermique appliqué.....</b>	<b>178</b>
5.1 Observations de la zone active siliciurée après RTA1.....	178
5.2 Observations de la zone active siliciurée après RTA2.....	179
5.3 Conclusion .....	180
<b>6 Discussion.....</b>	<b>181</b>
6.1 La formation du NiSi <sub>2</sub> .....	181
6.2 La formation du NiSi .....	183
<b>7 Conclusion .....</b>	<b>185</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>187</b>



## 1 Contexte de l'étude

Avec l'intégration du siliciure de nickel, un nouveau phénomène physique ayant une influence néfaste sur le rendement des transistors est apparu : la migration anormale du nickel sous la grille poly-silicium et/ou les espaceurs des transistors. Cet effet est devenu pour les industriels de la microélectronique un des facteurs de tout premier ordre influençant la viabilité des transistors. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, différents siliciures de nickel existent mais seule la phase mono-siliciure (NiSi) est requise. La formation du siliciure est influencée par les changements de procédés de fabrication comme les implantations ou encore l'uniformité des dépôts de la couche de Ni(Pt). Ces variations locales liées à l'environnement et/ou à la fabrication du transistor peuvent entraîner une migration anormale du nickel.



**Figure IV.1 – Observation d'une coupe par TEM d'un transistor CMOS avec siliciure de Ni(Pt) présent sur la grille et les zones actives (source et drain). Les zones implantées sont schématiquement délimitées.**

Sur la Figure IV.1 le siliciure de Ni(Pt) est formé au dessus de la grille poly-silicium ainsi qu'au niveau des sources et drains (silicium (100)). Les zones implantées, non visibles directement par microscope électronique à transmission (*Transmission Electron Microscopy* - TEM), sont représentées schématiquement par les lignes hachurées. Le siliciure de nickel (ici coloré en rouge) est formé dans ces zones implantées. Si le nickel traverse la zone implantée il y a un risque de court circuit du transistor. Empêcher la migration du nickel au delà de la zone à siliciurer est, à chaque réduction des dimensions des transistors (et donc réduction de la taille

des zones à siliciurer), l'un des enjeux majeurs à l'obtention d'un bon rendement<sup>i</sup> des puces.

Dans un environnement et pour des conditions de formation du siliciure bien spécifiques, la migration anormale du nickel peut se produire de manière quasi systématique. Or, avec la maturation du procédé de formation du siliciure de nickel, le phénomène apparaît plus rarement (de l'ordre de un pour cent mille transistors), demandant alors des outils de détection adaptés ainsi que des structures où il soit encore détectable statistiquement. Ainsi, la migration anormale du nickel se détecte plus particulièrement dans les zones dont les dimensions sont les plus agressives et les structures nombreuses. La notion de densité des structures étudiées est importante car le phénomène étant rare, il faut un nombre important de transistors à analyser pour déceler les fuites. La méthode de détection des fuites par variation de contraste/potentiel (eS32) décrite dans le Chapitre II, permet de repérer sur les plaques les sites défectueux à grande échelle. Du fait de la rareté du phénomène, seuls des outils dédiés à la détection des fuites de transistor comme l'eS32 permettent d'obtenir des résultats statistiques significatifs. De cette façon il n'est pas nécessaire d'attendre les résultats des tests électriques ou de rendement des puces pour avoir une information quantitative sur les fuites des transistors par la migration anormale du nickel. Sensiblement aussi intéressant pour la détection des fuites et leur nature exacte, les tests électriques demandent cependant des niveaux métalliques supplémentaires par rapport à la détection des fuites par eS32 ainsi que des structures de test de grande taille adaptées.

La migration anormale du nickel ayant un effet sur le rendement des transistors, peu d'industriels de la microélectronique se sont autorisés à décrire ce problème dans la littérature. La concurrence entre les acteurs majeurs de la microélectronique a nécessité une relative confidentialité des avancées faites pour résoudre ce problème. Néanmoins, depuis quelques années, des articles font état de ce phénomène dont nous allons exposer les premiers aboutissants.

---

<sup>i</sup> Le rendement est corrélé au nombre de transistors qui répondent correctement à plusieurs critères de fonctionnement électriques comme courant de fuite, le courant de saturation, les résistances (active, poly, contact,...)

## **2 Etat de l'art des phénomènes marginaux impactant la viabilité des transistors CMOS**

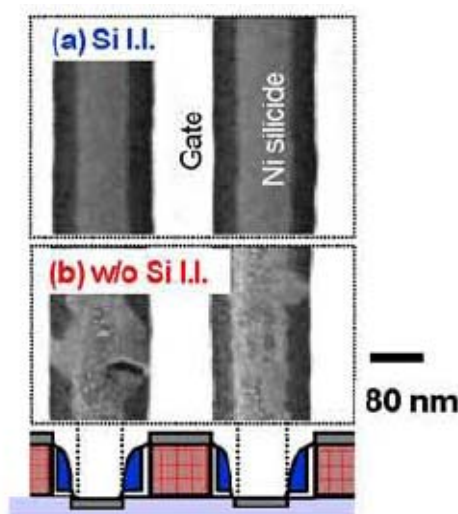
Les études qui présentent la migration anormale du nickel sont assez rares pour les raisons suivantes : tout d'abord, il s'agit d'un phénomène qui n'apparaît que dans le cas où les zones siliciurées sont dans un environnement tridimensionnel de taille nanométrique. La migration anormale du nickel n'a jamais été observée sur pleine plaque (sans motifs). Ainsi, il est nécessaire de posséder des équipements permettant de créer et d'analyser de telles structures. Enfin, dans un contexte concurrentiel il est possible que les industriels de la microélectronique ne puissent se permettre de publier des résultats présentant des « défauts » dans le développement des nœuds technologiques.

### **2.1 Les premiers axes de recherche sur la migration anormale du nickel**

Aujourd'hui quelques industriels communiquent à propos de solutions afin de stabiliser le siliciure de nickel. Avec la maturité des technologies introduites depuis quelques années en production et la mise en place effective de brevets (dont les principes sont détaillés ci-dessous), des articles à ce sujet commencent à paraître dans la littérature.

Yamaguchi et al. observent une présence de migration anormale du nickel significative après le second recuit alors que peu visible après le premier recuit [Yamaguchi06]. L'auteur en déduit que ce phénomène se produit lors du second budget thermique appliqué au siliciure de nickel. D'après toujours la même équipe, suivant l'orientation du substrat silicium, la migration anormale du nickel ne se fait pas dans les mêmes proportions [Yamaguchi07]. Pour un substrat Si (110) les défauts liés à cette migration du nickel sont beaucoup plus importants que pour le Si (100). Il se trouve que pour des raisons d'améliorations des performances des transistors, les substrats Si (110) sont préférentiellement utilisés aux substrats Si (100). L'auteur montre ainsi l'intérêt de modifier le plan de dessin des structures pour réorienter les canaux de conduction des électrons. L'utilisation d'une étape de pré-amorphisation par du silicium implanté dans le substrat avant dépôt du nickel a montré une

diminution des fuites des transistors liée à la migration anormale du nickel (Figure IV.2).



**Figure IV.2 - Images par Microscope Electronique à Balayage (MEB) en vue plane du siliciure avec (a) et sans (b) pré-amorphisation du substrat de silicium [Yamaguchi07].**

La pré-amorphisation par implantation de silicium crée des défauts dans le substrat, sous la couche de siliciure, permettant au nickel de migrer non plus latéralement mais verticalement, c'est-à-dire orienté normalement à la surface du substrat.

Strane et al. proposent d'améliorer les rendements des transistors CMOS sur substrat SOI en formant du siliciure à base d'un alliage nickel-platine (différents % atomiques utilisés) au lieu du nickel seul [Strane07]. Il s'agit ici d'un résultat caractéristique de l'utilisation du siliciure de Ni(Pt) par la plupart des industriels. L'auteur met en avant la meilleure stabilité thermique du film de NiSi (cf. Chapitre I) avec cet alliage qui permet de limiter l'apparition de la phase NiSi<sub>2</sub> (consommation plus importante de silicium) et donc d'obtenir un meilleur rendement des transistors. L'auteur met également en avant la corrélation de la migration anormale du nickel à la nature des dopants, le positionnement des zones implantées et donc à la construction du composant. Il est à noter que dans cet article l'auteur fait la corrélation entre la formation de la phase NiSi<sub>2</sub> et la pénétration anormale du nickel sous la grille. Cette hypothèse va être approfondie dans le paragraphe 1.2 suivant.

Différents brevets proposent des techniques permettant de réduire voire d'annihiler la présence de nickel migrant anormalement sous les transistors :



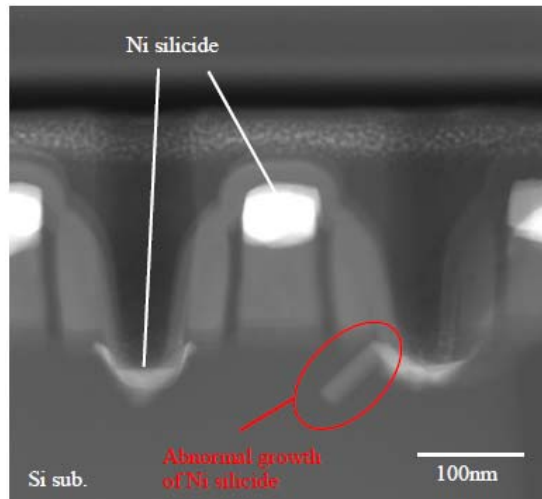
Jawarani présente une méthode par implantation d'ion type azote, fluor ou hydrogène du siliciure après le premier recuit et le retrait sélectif du métal en excès n'ayant pas réagi [Jawarani06]. Cette implantation après retrait sélectif est suivie du second recuit. Paton met en avant la modulation de la diffusion du nickel par implantation d'azote dans le substrat suivi du dépôt d'une couche intermédiaire de titane ou de tantale entre le nickel et le substrat [Paton04].

Issue de ces différentes méthodes proposées pour supprimer le phénomène de migration anormale de nickel, l'implantation d'ions électriquement neutres ou l'ajout de couches intermédiaires type azote a fait l'objet d'études annexes [Imbert08].

## **2.2 Instabilités thermiques d'un film de NiSi et migration anormale du nickel**

Mangelinck et al. sont les tout premiers auteurs de l'industrie de la microélectronique faisant référence à la stabilisation thermique du siliciure par ajout de platine au nickel afin d'éviter la dégradation du film de NiSi soit par son agglomération, soit par sa transformation en NiSi<sub>2</sub> [Mangelinck99]. Cette stabilisation passe par l'adjonction d'un faible pourcentage (donné entre 5 et 10%) de divers métaux. L'auteur montre ainsi que la température de formation du NiSi<sub>2</sub> est augmentée de plus de 100°C pour un siliciure formé à partir d'un film de Ni(Pt). De nombreuses autres publications présentent les propriétés bénéfiques d'un siliciure alliant nickel et platine [Chi01, Lee01]. Ces recherches ont permis de favoriser l'utilisation de cet alliage Ni(Pt) en tant que siliciure pour l'industrie de la microélectronique.

Dans leur article Strane et al. font la liaison entre la formation de la phase NiSi<sub>2</sub> et la migration anormale du nickel [Strane07]. Kudo et al. montrent plus précisément cette corrélation en caractérisant par spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) la migration anormale du nickel, observée en mode STEM en Figure IV.3 comme étant du NiSi<sub>2</sub> [Kudo08].



**Figure IV.3 - Coupe par STEM de transistors CMOS sur l'un desquels une fuite a été détectée. La migration anormale est observée suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  [Kudo08].**

La croissance de la phase  $\text{NiSi}_2$  semble se faire le long de la direction  $\langle 110 \rangle$ .

Les différentes expériences menées au cours de cette thèse ont mis en avant différentes morphologies du nickel migrant anormalement sous la grille. Certaines « formes » sont très différentes de celles observées dans la littérature et semblent mettre en jeu d'autres mécanismes de formation /croissance. Des caractérisations de certaines zones de migration anormale de nickel sont présentées dans le troisième paragraphe et amènent à discuter les hypothèses proposées dans la littérature dans la quatrième partie de ce chapitre.

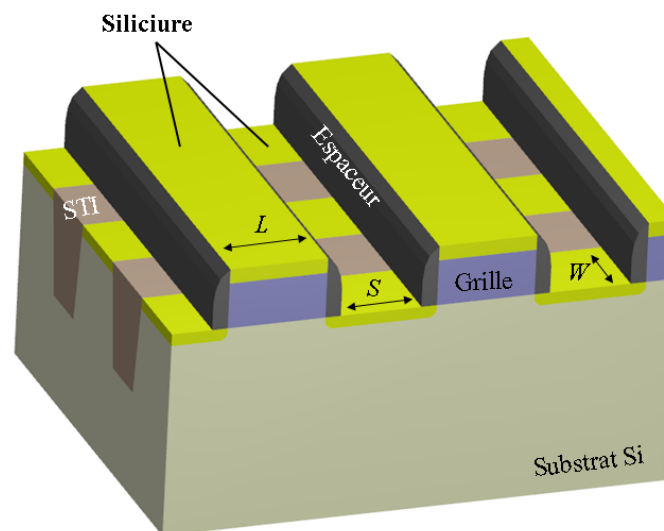
### **3 Etudes statistiques des paramètres influents sur la migration du nickel à basse température dans un environnement CMOS**

De nombreuses expériences ont été menées afin de mettre en parallèle l'évolution du nombre de fuites des transistors face aux facteurs physico-chimiques ayant un effet sur la migration du nickel. Tous ces résultats ont été obtenus en modifiant un à un certains facteurs du procédé standard de siliciuration et en observant les défauts après positionnement des contacts (c'est-à-dire après toutes les étapes de siliciuration présentées dans le Chapitre III). Toutes ces études ont été effectuées dans des conditions les plus proches de l'intégration standard des transistors.

### 3.1 Effet dimensionnel : réduction des dimensions des zones à siliciurer

Avec la réduction des nœuds technologique de 65 à 45nm, pour un même procédé de formation du siliciure, les fuites des transistors dues à la migration du nickel ont été multipliées : pour le même procédé de fabrication les fuites ont été estimées à un pour mille transistors lors de la réduction des dimensions. Le procédé de formation du siliciure qui avait été établi pour favoriser une phase NiSi stable a dû être réajusté pour les nouvelles dimensions des transistors.

La Figure IV.4 représente une vue tridimensionnelle des zones à siliciurer (en jaune) sur les grilles polysilicium et zones actives silicium. La largeur des grilles est caractérisée par la longueur  $L$ , la longueur des zones actives par l'espace  $S$  et leur largeur par  $W$ .

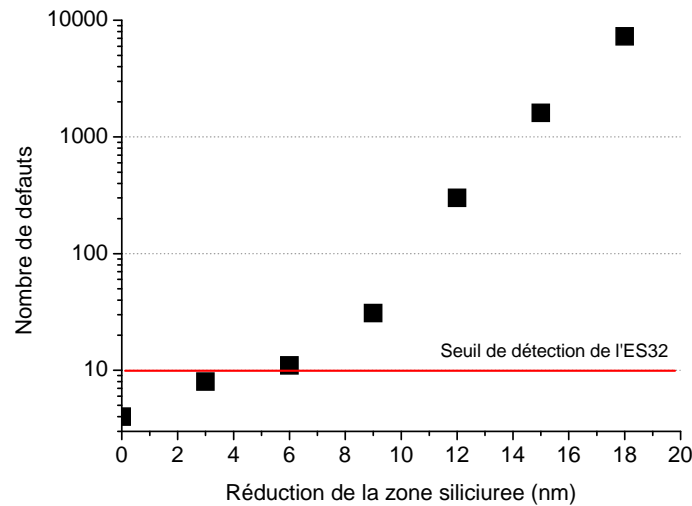


**Figure IV.4 - Schéma tridimensionnel des zones actives silicium et grilles poly-silicium siliciurées (en jaune) pour des transistors CMOS.**

La réduction de la longueur des zones à siliciurer ( $S$ ) peut avoir lieu par un élargissement des espaceurs (en noir) ou de la grille (c'est-à-dire lorsque  $L$  augmente).

La Figure IV.5 présente les résultats de la diminution de la zone active à siliciurer provoquant l'augmentation de plusieurs décades du nombre de défauts. Pour des variations de l'espace  $S$  inférieures à 6nm<sup>ii</sup> le nombre de défauts n'évolue quasiment pas. Le nombre d'occurrence de défauts augmentent ensuite de manière exponentielle avec la réduction plus importante de  $S$  et donc des zones à siliciurer.

<sup>ii</sup> Une diminution de 6nm correspond à une réduction de 5 % de la zone active pour le nœud 45nm.



**Figure IV.5 - Représentation du nombre de défauts détectés par eS32 en fonction de la taille des zones active à siliciurer.**

L'augmentation de l'aire de la zone active peut être réalisée en modifiant la largeur de grille et/ou la taille de l'espaceur. Généralement, cela ne va pas dans le sens de l'évolution des nœuds technologiques dont l'ensemble des dimensions critiques, dont celles des zones actives, diminuent. Or, le siliciure se formant est dépendant de la taille de la zone à siliciurer (cf. Chapitre III). Avec la réduction de la taille de la zone à siliciurer, différents siliciures peuvent se former. L'impact des phases en présence sur le nombre de défauts est discuté dans la dernière partie de ce chapitre.

Outre son influence sur la formation du siliciure de nickel, la réduction des dimensions affecte l'intégration du transistor dont le positionnement de la profondeur des jonctions. Les jonctions devenant ultra-fines, le positionnement des zones implantées par rapport à l'épaisseur du siliciure formé devient très critique. Le contrôle de la zone de formation du siliciure par rapport à la position des zones implantées est plus difficile car de moins en moins de variations sont permises. Ainsi, les risques de défaillance par migration du nickel sont beaucoup plus importants.

Le positionnement des zones implantées est guidé par le choix des dopants et leurs doses qui, comme nous allons le voir, ont un impact sur la migration anormale du nickel.

### **3.2 Dopants : variation de la dose de phosphore**

La migration anormale du nickel n'a été observée que pour des zones actives dopées N. La raison de ces observations provient du mode d'utilisation de

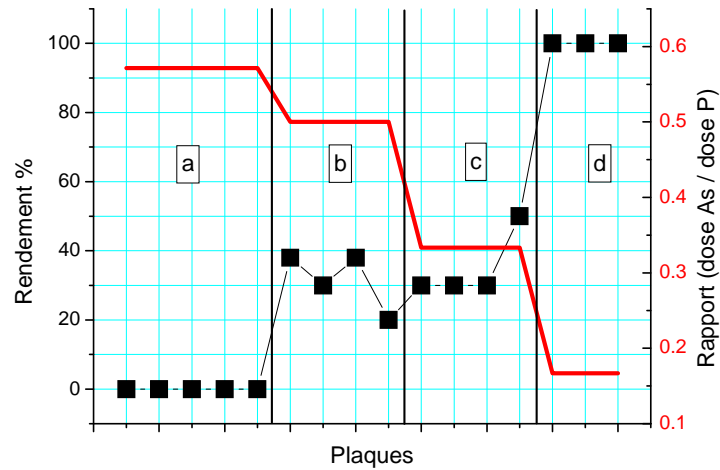
l'équipement de détection des défauts (eS32 – présenté dans le Chapitre II). Le mode de fonctionnement de l'eS32 est choisi pour ne détecter que les fuites électriques sur transistors NMOS. Ces fuites ont un effet de tout premier ordre sur le rendement du circuit intégré comparé aux fuites sur les transistors PMOS.

Deux types de dopants sont en général implantés afin d'optimiser les performances des transistors NMOS :

- L'arsenic diffuse peu dans le substrat silicium implanté du fait de sa masse et de sa taille élevées. Cependant, il génère beaucoup de défauts lors de son implantation qui sont difficiles à éliminer par la suite.
- Le phosphore est un ion léger qui provoque moins de défauts que l'arsenic mais dont la diffusion est très rapide. Il a été progressivement introduit pour graduer la jonction en profondeur et réduire les fuites entre les sources-drains (SD) et le substrat.

Avec la réduction des dimensions, il a été nécessaire d'augmenter les dopages et de réduire la quantité de défauts, ce qui a privilégié l'utilisation du phosphore. Ainsi, le nombre de porteurs a pu être augmenté sans augmenter la dose d'arsenic en implantant du phosphore.

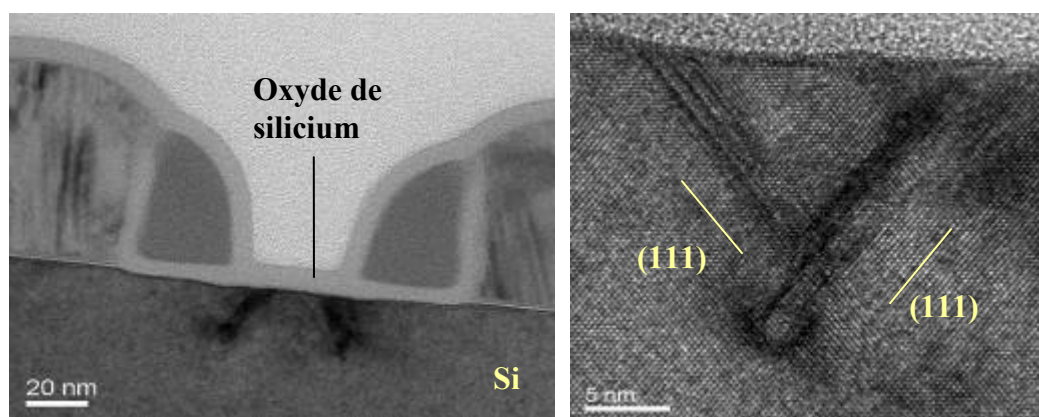
La dose de phosphore implantée maintient, voire améliore, non seulement les propriétés du transistor mais a aussi un effet sur l'occurrence de défauts liés à la migration anormale du nickel qui se répercute sur le rendement des circuits intégrés. La Figure IV.6 présente l'augmentation du rendement des structures SRAM d'un circuit intégré avec l'augmentation de la dose de phosphore (Figure IV.6 .a, b et c) et de la réduction de celle d'arsenic, à dose de phosphore constante (Figure IV.6.d), dans les SD.



**Figure IV.6 - Evolution du rendement de zones denses en transistors (SRAM) en fonction des variations des doses d'arsenic et de phosphore introduites. Zones a, b et c, seule la dose de phosphore est augmentée. Zone d, seule la dose d'arsenic est réduite.**

L'augmentation de la dose de phosphore permet une augmentation de la stabilité du siliciure. Or, l'augmentation des doses de dopant dans le substrat ralentit la cinétique de formation des phases (cf. Chapitre III). De plus, une accumulation plus importante de dopants à l'interface siliciure/silicium pourrait permettre la création d'une barrière à la diffusion du nickel dans le silicium. Le phosphore ainsi ajouté semble avoir un effet sur le ralentissement de la cinétique de siliciuration et sur la diffusion du nickel sans faciliter l'apparition de la migration anormale du nickel.

De plus, contrairement à l'arsenic, l'implantation de phosphore génère après recuit d'activation des dopants (ou recuit de recristallisation) moins de défauts ponctuels dans le silicium. En effet après implantation de dopant, un recuit de recristallisation du substrat silicium est appliqué. Durant ce recuit des défauts du silicium notamment sous la forme de défauts plans (dislocations, fautes d'empilement) vont apparaître. Les images par TEM à haute résolution (HRTEM) présentées en Figure IV.7 permettent d'observer la morphologie des défauts du silicium. Ces défauts sont des défauts plans (ou fautes d'empilements) se formant à  $54^\circ$  du plan de surface du silicium (100) dans les plans  $\{111\}$ .



**Figure IV.7 - Images par HRTEM d'un transistor CMOS après implantations et recristallisation du substrat par recuit thermique (au delà de 1000°C). Présence de fautes d'empilements des plans {111} du silicium projetés dans le plan (110).**

La direction  $[100]$  est perpendiculaire à la surface du silicium et la direction  $[110]$  est perpendiculaire à la figure alors la direction parallèle à la surface est  $[100]$  et les directions à  $54^\circ$  sont  $[111]$ .

Horiuchi et al. ont montré qu'en jouant sur la nature des dopants, sur leur concentration et sur le type de recuit de recristallisation appliqué (temps et température), la formation des défauts dans le substrat silicium pouvait être minimisée [Horiuchi89]. Ainsi pour un recuit donné, l'arsenic apparait comme le premier facteur favorisant la formation de ces défauts et par delà favorisant la migration anormale du nickel.

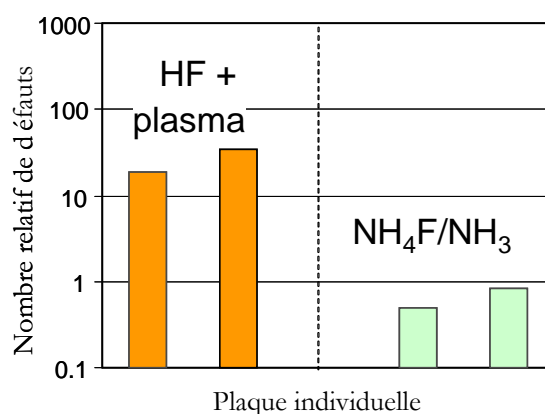
De l'ensemble de ces observations, la diminution de la migration anormale du nickel est corrélée à la non dégradation du substrat silicium.

### 3.3 Effet des préparations de surface

Les préparations de surfaces étudiées dans le Chapitre III ont montré leurs effets sur les formations des siliciures après l'application du premier recuit RTA1. La préparation de surface basée sur le bombardement d'ions argon avant dépôt du film de Ni(Pt), provoque la formation d'un composé dont la composition Ni/Si est proche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Après la préparation de surface du silicium par plasma réactif  $\text{NH}_3/\text{NF}_3$  la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  a été caractérisée.

Ces différences de phases formées après le RTA1 ont un impact sur le nombre de défauts liés à la migration anormale du nickel. Sur la Figure IV.8, on peut observer que l'utilisation de la préparation de surface à base de bombardement d'ions argon, génère un nombre plus important de défauts que pour les autres types de préparation

de surface. Les essais pour une même préparation de surface ont été réalisés sur deux plaques identiques et présentent un nombre de défauts similaires. Il est donc intéressant de noter la reproductibilité statistique du phénomène.



**Figure IV.8 – Résultats eS32 présentant le nombre de défauts relatifs en fonction de la préparation de surface utilisée avant dépôt de Ni(Pt) pour deux plaques de test dans chaque cas.**

Lors des analyses pleine plaque, les principales différences détectées en fonction de ces préparations de surface étaient la formation de différentes phases après un même premier recuit (RTA1). On peut mettre en parallèle la détection relativement faible des fuites et les caractérisations obtenues sur pleines plaques. Le faible niveau de fuites peut être lié à :

- l'influence des premières étapes de formation du siliciure durant le RTA1,
- la suppression de la couche d'oxyde à l'interface métal/Si,
- l'introduction de fluor bloquant ou limitant la diffusion du nickel dans le silicium et le siliciure.

Une préparation de surface du silicium donnant une surface exempte de contaminations avant dépôt du film de Ni(Pt), de même que l'intégration d'espèces, type fluor, dans le substrat permettent donc de diminuer le risque de migration anormale du nickel [Bonnetier07].

Les effets cumulés d'une implantation adaptée et d'une préparation de surface efficace permettent de réduire considérablement le nombre de défauts liés à la migration anormale du nickel. Pour ces conditions optimisées, l'épaisseur du film de Ni(Pt) a aussi un rôle sur la variation des défauts dont voici les résultats.



### 3.4 Influence de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt)

Pour un même procédé de fabrication du transistor, seule l'épaisseur du film de Ni(Pt) déposée a été changée, allant de 7 à 15 nm. Pour chacune des plaques, des mesures eS32 ont été réalisées et sont représentées sur la Figure IV.9 ci-dessous.

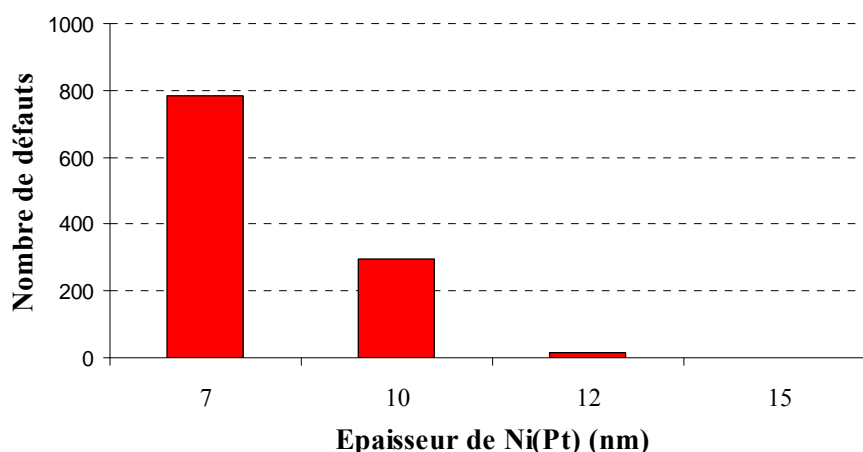


Figure IV.9 - Nombre de défauts détectés par eS32 en fonction de l'épaisseur de Ni(Pt) déposée.

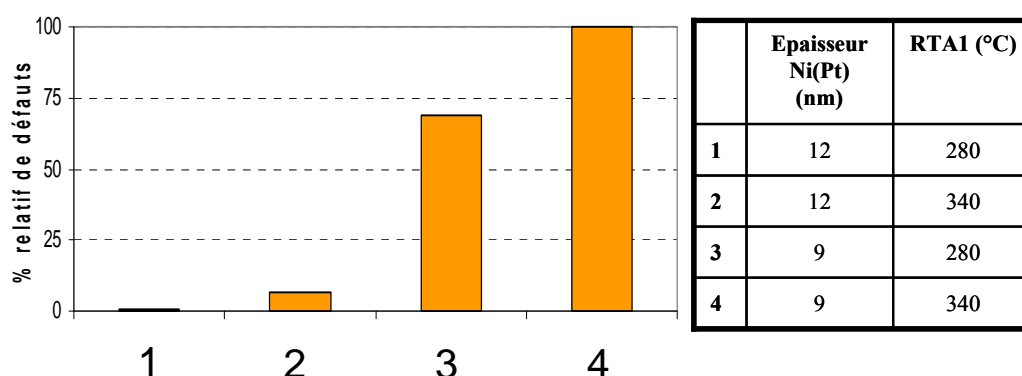
La diminution significative du nombre de défauts détectés est corrélée à l'augmentation de l'épaisseur de Ni(Pt) déposée. Pour ces essais, la température du RTA1 est de 340°C pendant 30s, permettant de faire réagir tout le film de Ni(Pt) dans ces gammes d'épaisseur (cf. Chapitre III, §2.4).

On pourra remarquer ce résultat qui est assez surprenant. On aurait pu penser que plus il y a de matière disponible, plus le nombre de fuites lié à la migration anormale du nickel augmente. Or, ces résultats nous montrent le contraire : le siliciure formé durant le RTA1 semble être corrélé à la migration anormale du nickel. En effet, le couple épaisseur de métal déposé / température du RTA1 (à temps constant) affecte directement la nature du siliciure qui va se former. Plus généralement, c'est durant le RTA1 que se joue la cinétique de formation des siliciures ainsi que la répartition des différentes espèces chimiques dans le ou les siliciures et aux interfaces.

On peut aussi noter que la contrainte résiduelle dans les films est souvent inversement proportionnelle à leur épaisseur. Mais comme c'est la force (liée à la contrainte et l'épaisseur du film) qui détermine le champ de contraintes induit dans le silicium cela ne devrait pas avoir d'effet significatif sur la formation du siliciure.

### 3.5 La température du RTA1

La température du RTA1 a aussi un effet sur la formation de défauts détectés par eS32. La Figure IV.10 présente, pour différentes conditions d'épaisseur de Ni(Pt) déposée (9 ou 12 nm), en fonction du RTA1 le nombre de défauts obtenu par eS32.



**Figure IV.10 - Variation du nombre de défauts détecté par eS32 pour deux conditions d'épaisseur de Ni(Pt) en fonction de la température du RTA1.**

Pour les films les plus fins (9 nm), la température du RTA1 a un effet important sur le nombre de défauts détectés. Pour les films plus épais (12 nm), le nombre de défaut est moins important avec les changements de température. Quand l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) déposée est la plus importante tout le nickel déposé ne va pas réagir. Pour ces gammes de température, seules les phases riches en nickel vont croître ce qui à priori diminue les risques de migration anormale.

En résumé, malgré un procédé en amont de la formation du siliciure optimisé (type d'implantation et préparation de surface), pour une température de RTA1 donnée, la migration anormale du nickel est affectée par l'épaisseur du film de Ni(Pt) déposé : plus le film est fin, plus le nombre de défauts augmente. Les effets « épaisseur de la couche de Ni(Pt) déposée » et « température du RTA1 » sont corrélés. Ces deux paramètres influencent la nature du siliciure présent après RTA1. En d'autres termes plus une phase riche en nickel est formée après le RTA1, moins il y aura de risque de migration anormale du nickel.

### 3.6 Discussion

Au travers des différentes expériences réalisées en fonction du dopage, des préparations de surface et de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt), on peut penser que la

première phase formée et plus globalement la cinétique de formation des phases durant le RTA1 a un effet direct sur la migration anormale du nickel. Les effets de ces différents paramètres sur la formation du siliciure ont été mis en avant dans le Chapitre III :

- Suivant l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) déposée, la séquence de formation des siliciures de nickel est changée.
- La préparation de surface in-situ à base de  $\text{NF}_3/\text{NH}_4$  supprime la couche superficielle d'oxyde de silicium permettant l'introduction de fluor et de platine à l'interface siliciure/silicium avant dépôt de Ni(Pt).
- L'augmentation de la dose de dopant introduite ralentit la cinétique de siliciuration : un budget thermique plus important est requis (RTA2) pour la formation de la phase NiSi.
- La taille des motifs à siliciurer favorise la formation de différents siliciures riches en nickel.

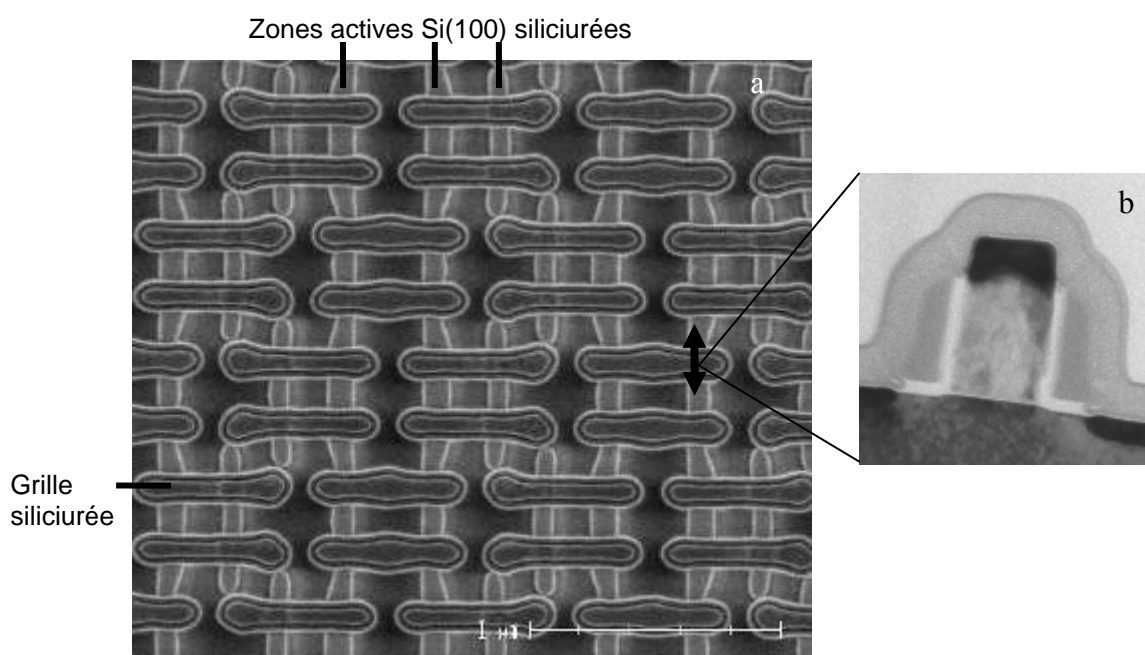
Ainsi, en fonction de l'épaisseur du film de Ni(Pt) déposé, plusieurs phases peuvent être formées suite à un RTA1 donné dont entre autres le  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , le  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ou encore le NiSi. Lorsque la quantité de nickel augmente ou lorsque le flux de nickel dans le silicium est diminué par des éléments additionnels (comme les dopants ou le fluor issu de différentes préparations de surface), pour un même budget thermique (ici RTA1), différents siliciures peuvent être formés.

Les phases riches en nickel se forment jusqu'à consommation totale de la couche de Ni(Pt) puis vient se former le NiSi. Dans le cas de la couche de Ni(Pt) la plus mince, le NiSi est plus rapidement formé que dans le cas plus épais où le budget thermique nécessaire à la formation complète de la couche de NiSi n'a pas été apporté.

Outre l'effet du platine en tant qu'élément minoritaire ralentissant ou modifiant la séquence de formation des siliciures de nickel, la répartition du platine est elle-même différente suivant les siliciures formés : après la formation complète de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de nickel disponible, le platine migre à l'interface  $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ . Ce phénomène est hypothétiquement imputable soit à l'accumulation du platine à l'interface, soit à la formation d'un siliciure de platine à cette interface. Le coefficient de diffusion du platine varie en fonction du siliciure formé (cf. Chapitre I). Aussi, son accumulation aux interfaces ne sera pas identique en

fonction de la phase formée après le RTA1. Cette distribution du platine en fonction de la phase en présence peut être corrélée aux résultats eS32 présentés en Figure IV.9. L'augmentation de l'épaisseur de la couche initialement déposée de Ni(Pt) pour un même budget thermique entraîne une diminution des fuites électriques des transistors. L'augmentation de l'épaisseur doit favoriser la présence de phases riche en nickel et donc potentiellement, favoriser l'accumulation du platine à l'interface siliciure/silicium. L'accumulation de platine à cette interface doit permettre de diminuer l'énergie interfaciale du système siliciure/silicium et ainsi augmenter la stabilité morphologique du siliciure.

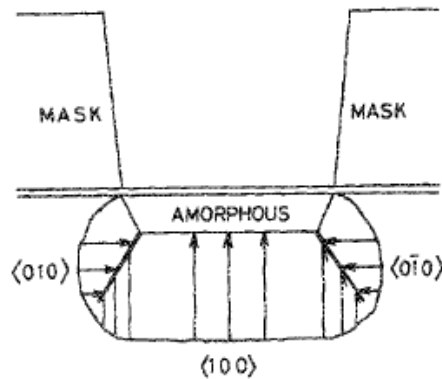
D'autre part, la réduction des dimensions a un effet direct sur les variations des contraintes au sein de la zone à siliciurer. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, les contraintes induites sur les bords des lignes par l'environnement local sont plus importantes pour les petites dimensions. Il est cependant très difficile d'estimer voire de modéliser les contraintes au sein de structures denses (Figure IV.11) comme celles où apparaissent une migration anormale du nickel.



**Figure IV.11 - Vue MEB d'une structure dense SRAM (a). Les grilles et zones actives sont séparées par de l'oxyde de silicium (STI). Exemple de coupe transversale par TEM d'un transistor dans ces structures (b).**

Des études plus spécifiques sur les implantations et les contraintes générées par les motifs ont mis en avant la formation de dislocations dans des directions préférentielles associées à des défauts plans lors du recuit de recristallisation du substrat [Horiuchi89,

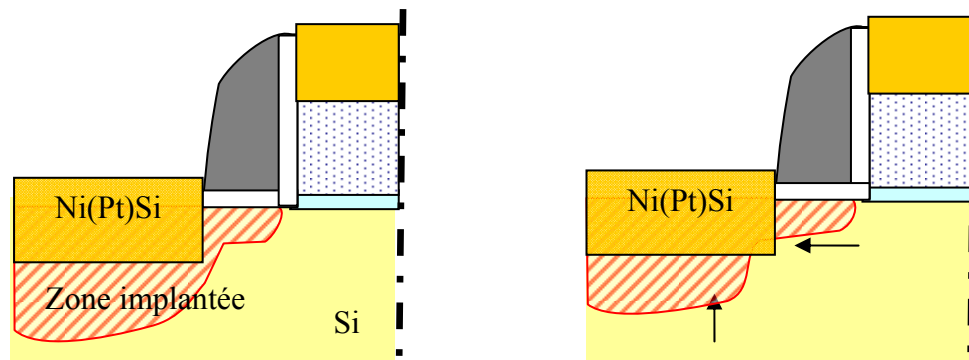
Tamura89]. Ces observations sont schématiquement représentées sur la Figure IV.12. Comme on pourra l'observer dans les paragraphes suivants, la présence de ces défauts cristallins est déterminante quant à l'accentuation de la migration anormale du nickel.



**Figure IV.12 - Schéma de la formation de dislocations durant un recuit par effet des champs de contraintes après implantation dans un substrat silicium [Cerva89].**

Par ailleurs, la réduction de la longueur de grille et donc du canal est associée à des effets parasites, appelés effets de canal court (*Short Channel Effects* - SCE), entraînant une perte du contrôle électrostatique de la grille sur le canal. Les expressions de ces effets parasites à faible longueur de grille ont été décrites par [Skotnicki88]. Ces effets sont fortement influencés par le paramètre de profondeur de jonction. Ainsi, avec la réduction des dimensions, les jonctions doivent devenir de plus en plus fines.

Le changement de l'intégration du à la réduction des dimensions générales des transistors est opéré pour chaque nouveau « nœud » technologique. Le contrôle de l'alignement des masques et des étapes de photolithographie sont déterminants : les limites des zones implantées sont trop proches des zones siliciurées (Figure IV.13) provoquant un risque accru de migration du nickel dans ces zones.



(a) Zone d'implantation standard : pas de débordement du siliciure

(b) Zone d'implantation modifiée : le siliciure pénètre de la zone implanté

**Figure IV.13 - Schéma des zones implantées et des zones siliciurées (a) cas standard. (b) cas après changement de l'intégration avec réduction des dimensions latérale et de la profondeur de jonction.**

Les impératifs liés à l'intégration du transistor sont imposés à l'épaisseur de siliciure formé qui ne doit pas pénétrer au delà de la jonction sous peine de fuite du transistor. Le contrôle de la diffusion du nickel dans le silicium est donc de plus en plus critique. La formation du siliciure, son épaisseur et sa stabilité thermique doivent être cohérent avec les impératifs liés à chaque nœud technologique.

En conclusion, la migration anormale du nickel est un phénomène rare qui ne se manifeste que dans des conditions bien spécifiques et identifiées. Il est clair que les défauts du substrat et les variations locales liées à l'intégration du siliciure dans l'environnement CMOS ainsi que les conditions de formation du siliciure sont à corrélérer à ce phénomène. Certains paramètres, contrôlables, influençant la migration anormale, ont été mis en évidence de manière reproductible. Ils permettent donc d'accroître volontairement et dans des proportions considérables l'occurrence de ces défauts. Ceci ouvre donc la voie à une caractérisation structurale par des analyses locales.

#### **4 Analyses structurales et morphologiques de la migration anormale du nickel dans le silicium**

L'un des enjeux de cette thèse est la caractérisation du matériau se formant sous la grille et les espaceurs. La caractérisation de ces défauts est capitale pour

comprendre la physique de formation de ces défauts et pour pouvoir la corrélérer aux paramètres critiques précédemment identifiés.

#### 4.1 Techniques d'observation des défauts

La méthode de détection des fuites par différence de contraste (eS32) décrite dans le Chapitre II, technique par variation de contraste/potentiel, permet de repérer sur les plaques les sites défectueux.

A la suite du repérage, deux techniques d'observation des défauts sont possibles :

- une visualisation par Microscope Electronique à Balayage (MEB) précédée d'un retrait des couches présentes au dessus du siliciure. Cette technique permet d'estimer la pénétration du nickel sous les espaceurs. La Figure IV.14 représente le type d'observation faite par MEB sur un défaut lié à la migration anormale du nickel.

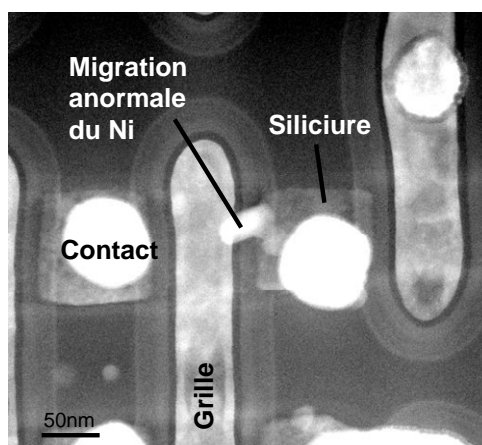
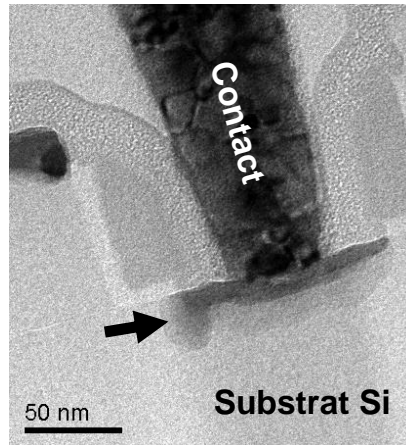


Figure IV.14 - Vue plane par MEB de la migration anormale de nickel sous une grille après retrait des espaceurs.

- Les techniques de Microscopie Electronique en Transmission (TEM), présentées dans le Chapitre II, avec un usinage par FIB (*Focused Ion Beam*) dans le défaut préalablement marqué. La Figure IV.15 est un exemple d'observation réalisé suite à la préparation d'un échantillon présentant un défaut.

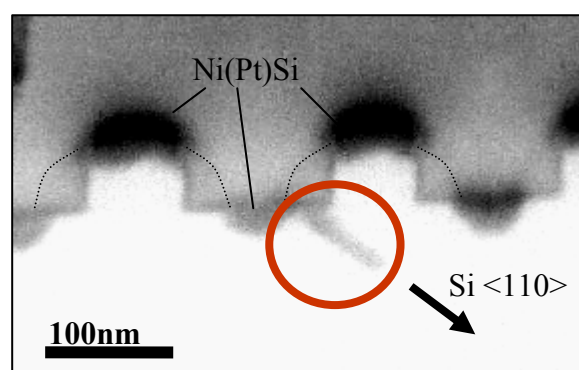


**Figure IV.15 - Image TEM vue en coupe d'un transistor court-circuité par la migration de nickel sous un espaceur.**

C'est cette dernière méthode, bien que relativement lourde dans sa mise en œuvre qui a été la plus utilisée pour observer et caractériser la migration anormale du nickel.

## 4.2 Caractérisation du nickel migrant sous les espaceurs

Différents types de morphologie ont été observés concernant ce matériau. L'un des cas déjà présenté dans la littérature [Kudo08] est celui où le nickel migre selon les directions de dislocations créées lors de la recristallisation du silicium après implantations (Figure IV.16). Le nickel est alors présent sous forme d'un cylindre allongé dans la direction Si  $\langle 110 \rangle$ .

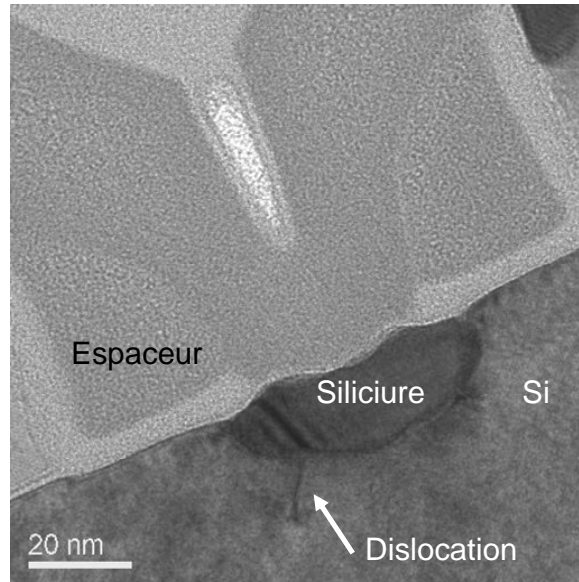


**Figure IV.16 - Coupe transversale par MEB d'un transistor détecté comme défectueux présentant une migration anormale du nickel dans la direction Si $\langle 110 \rangle$  du silicium.**

Le nickel migrant anormalement sous cette forme n'a été découvert que dans des cas où tout le budget thermique nécessaire à la fabrication du circuit intégré a été appliqué (dont des recuits allant jusqu'à 450°C).



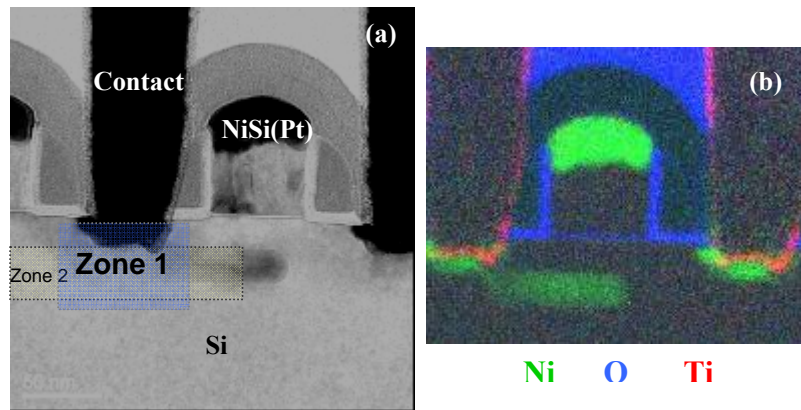
La présence de ces dislocations servant de « chemin » de croissance du siliciure et dont la formation a été explicitée précédemment (§2.6 de ce chapitre, Figure IV.12), a pu être observée après la formation du siliciure au RTA2 (Figure IV.17).



**Figure IV.17 - Observation de défauts (dislocations) par TEM liés aux implantations après siliciuration sans migration anormale de nickel.**

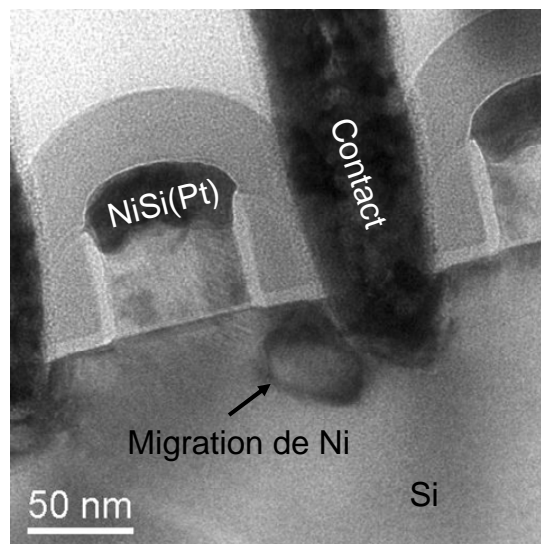
Dans le cas de la Figure IV.17 et contrairement au cas de migration anormale du nickel présenté Figure IV.16, le nickel n'a pas migré dans la dislocation à cette étape du procédé de fabrication du transistor. La conjonction du budget thermique additionnel et de la présence de dislocations et/ou défauts ponctuels semble donc une condition particulièrement favorable à la migration anormale du nickel.

Cependant, d'autres morphologies de migration du nickel ont été observées sans un budget thermique aussi conséquent. Un autre cas s'est présenté lors de l'analyse de fuites de transistors CMOS. Comme on peut le voir dans la Figure IV.18, le nickel semble avoir migré dans les zones implantées et s'être étendu au delà dans une direction préférentielle Si  $\langle 001 \rangle$ .



**Figure IV.18 – (a) Image TEM vue en coupe d'un transistor présentant du nickel migrant sous la grille et schématisation des zones implantée. (b) Composition chimique associée par EELS.**

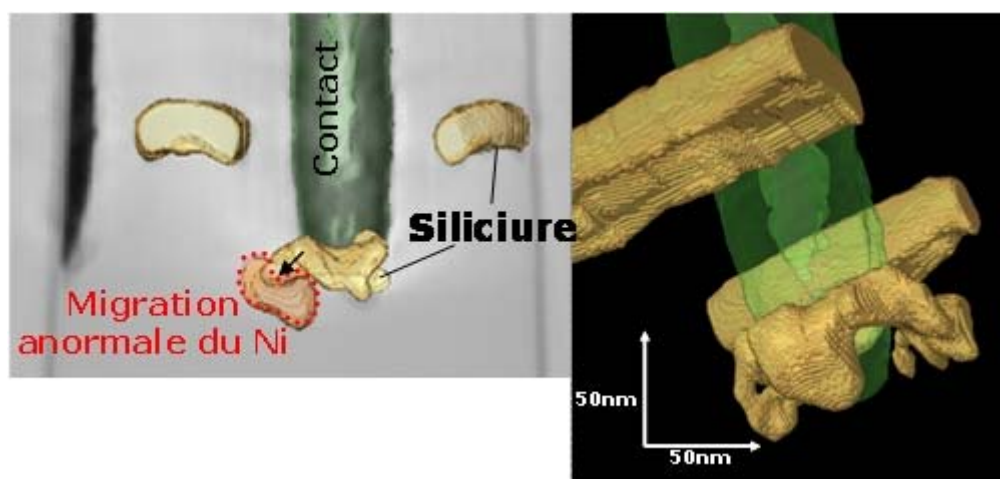
Enfin, le cas le plus couramment observé et reproductible, sous certaines conditions détaillées dans la deuxième partie de ce chapitre, présente une migration anormale du nickel sous forme de « bulle » contenant du nickel (Figure IV.19).



**Figure IV.19 - Observation d'une coupe par TEM d'un transistor CMOS défectueux présentant une migration anormale du nickel.**

Cette forme peut aussi bien être apparentée à un précipité ou encore à un grain de siliciure. Ces suppositions seront discutées dans la deuxième partie de ce chapitre. C'est sous cette forme que le nickel migrant anormalement a été étudié plus précisément.

L'étude de sa morphologie tridimensionnelle a été réalisée au sein du laboratoire de caractérisation de STMicroelectronics Crolles300mm [Lorut08] (Figure IV.20).

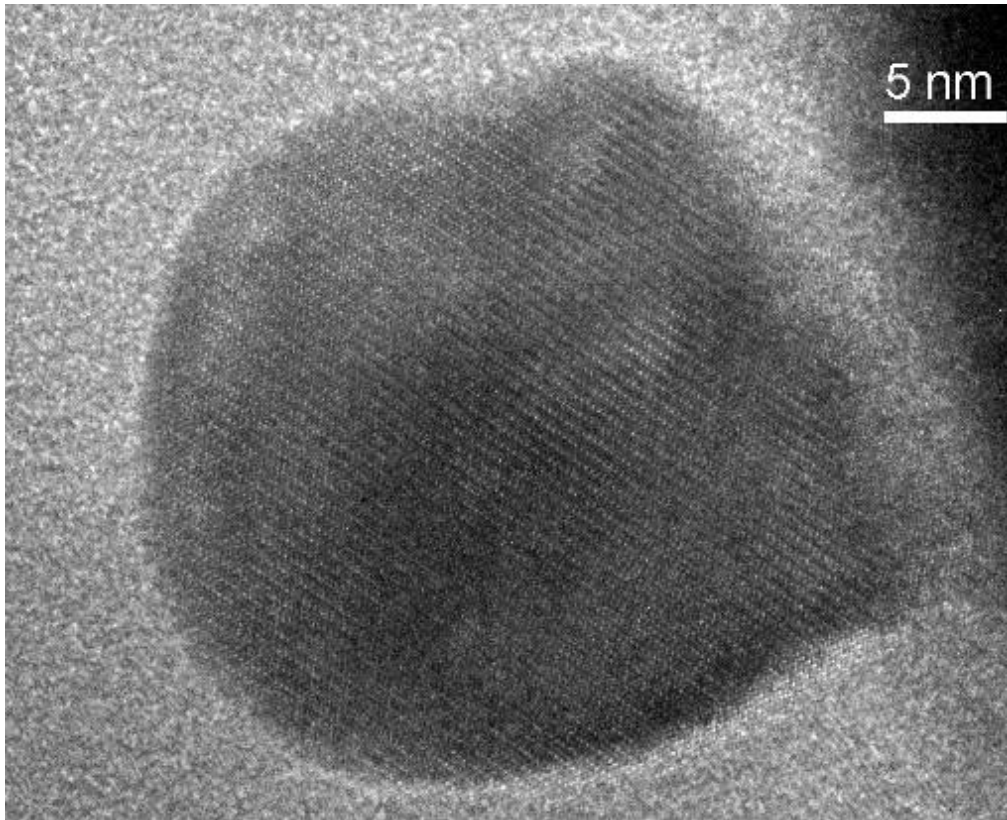


**Figure IV.20 - Représentation tridimensionnelle du nickel ayant migré anormalement sous une forme d'une « bulle » isotrope.**

On observe ainsi une bulle de siliciure de nickel de 30 à 40 nm de diamètre. Cette excroissance semble s'être formée à partir d'un défaut du silicium et elle semble s'être développée de manière isotrope.

Dans un second temps ces mêmes bulles de siliciure ont été caractérisées par HRTEM. La difficulté de réalisation et d'interprétation de ce type d'analyse est de ne pas être parasitée par la diffraction du substrat silicium. En effet la quantité de nickel ayant migrée anormalement (40 nm) est faible dans une lamelle préparée pour le TEM (dont l'épaisseur fait environ 100 nm). Le silicium peut biaiser l'interprétation de la phase en présence. Cette remarque a été prise en compte pour l'interprétation de l'analyse TEM, en particulier à haute résolution.

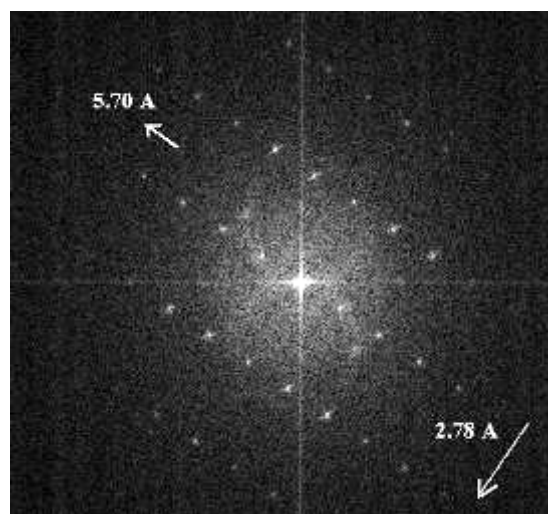
La Figure IV.21 est une image HRTEM d'un grain de siliciure ayant migré anormalement sous la grille.



**Figure IV.21 - Image par HRTEM d'une « bulle » contenant du nickel et ayant provoqué la fuite d'un transistor.**

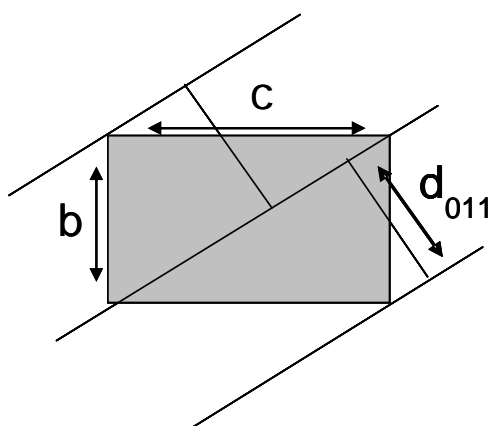
Sur cette figure les plans atomiques de la phase présente dans le défaut sont visualisables. L'échantillon a été tourné de façon à ce que les plans du silicium ne diffractent pas et n'interfèrent pas avec les plans de la nouvelle phase.

Une transformée de Fourier du cliché a été réalisée sur ce même échantillon (Figure IV.22) :



**Figure IV.22 - Transformée de Fourier de la bulle de siliciure ayant migrée anormalement.**

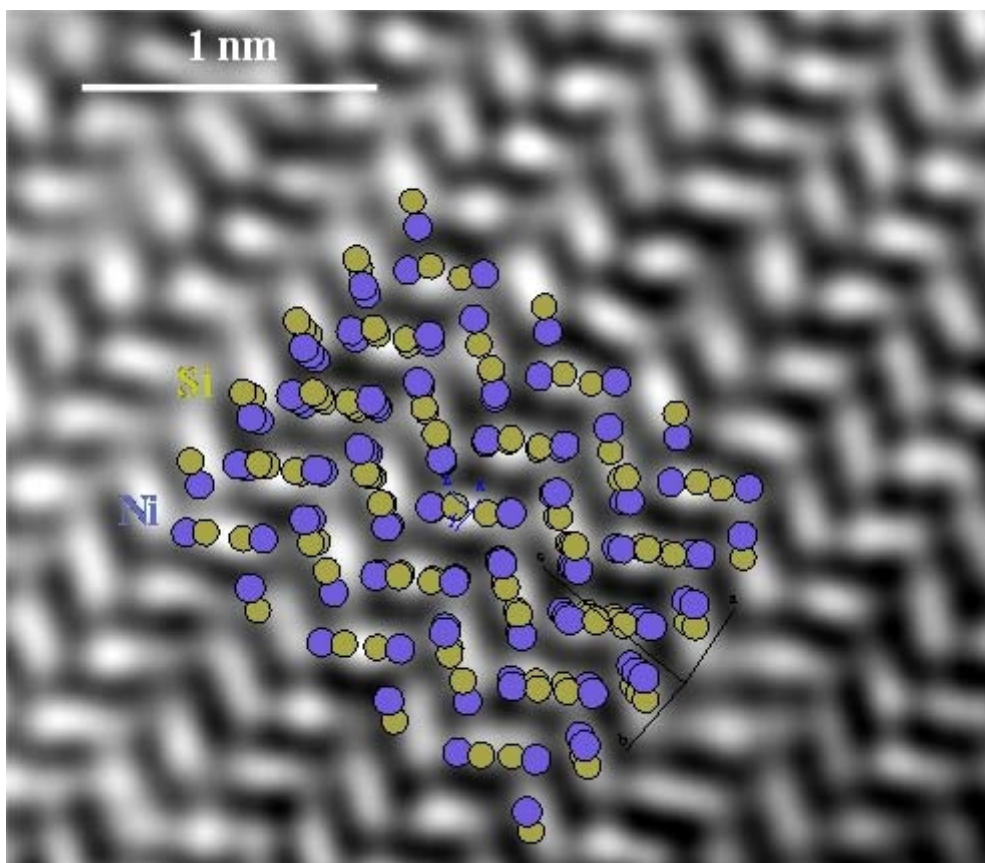
Deux paramètres du réseau cristallin de cette phase sont mis en avant : l'un  $v=5,70 \text{ \AA}$  et l'autre  $w=2,78 \text{ \AA}$ . Les paramètres de maille de la phase NiSi semblent correspondre. En effet, comme spécifié dans le Chapitre I, la phase NiSi est une phase orthorhombique dont le paramètre de maille  $c$  est estimé à  $5,6094 \text{ \AA}$  [Rabadanov02], soit une différence de moins de 2% avec  $v$ . De plus, le paramètre  $d_{011}=2,85 \text{ \AA}$  correspond sensiblement à la distance atomique  $w$  des plans  $\{011\}$  (Figure IV.23).



**Figure IV.23 - Schéma de calcul dans le plan (100) de la distance interatomique des plans (011)  $d_{011}$  pour la maille orthorhombique théorique de la phase NiSi.**

En conclusion, il s'agit bien de la phase NiSi qui a été détectée et qui est responsable de la fuite électrique du transistor.

En complément de ces caractérisations, le logiciel « *CarIne Crystallography* » a permis de représenter la maille du NiSi suivant l'orientation cristalline déterminée à partir de la transformée de Fourier (Figure IV.22). La Figure IV.24 illustre la corrélation entre les résultats expérimentaux obtenus par HRTEM et la maille atomique du NiSi.

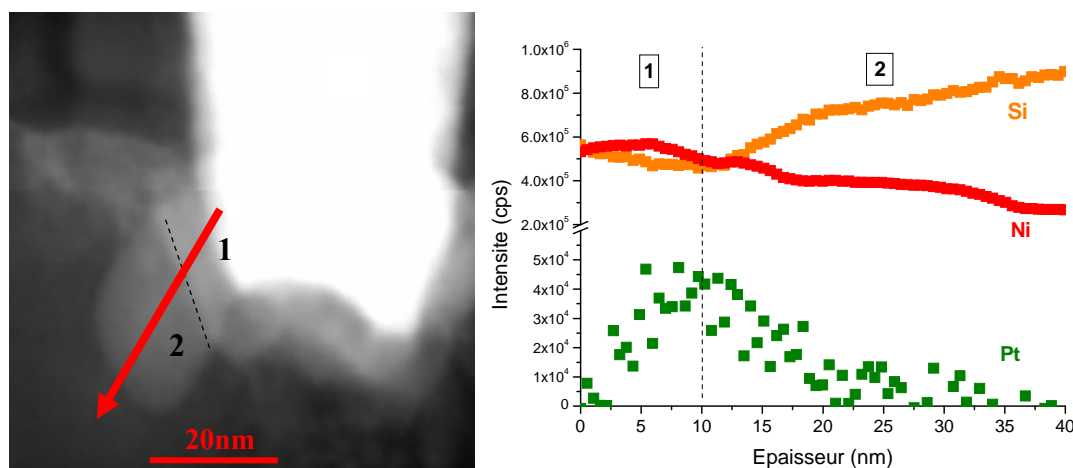


**Figure IV.24 - Corrélation entre la maille atomique du NiSi et les coupes TEM du grain de NiSi ici en mode “champ clair” pour visualiser plus précisément les atomes.**

Bien que difficile à réaliser, l’observation du siliciure à l’aide d’un HRTEM permet d’obtenir la résolution quasi atomique de l’échantillon.

Il est intéressant de noter que le grain de siliciure NiSi est contraint étant donné les variations entre les paramètres de mailles donnés dans la littérature et ceux trouvés à partir des transformées de Fourier de l’ordre de 2% se traduisant par des contraintes dans le matériau de plusieurs GPa. De plus, le changement de volume local dû à la présence de ce grain de NiSi est important. Il est possible que le substrat silicium soit très fortement contraint dans la zone de croissance du défaut ou encore que de nombreuses lacunes soient présentes dans le substrat.

Les profils des éléments chimiques présents dans le siliciure ont été réalisés par spectroscopie des pertes d’énergie des électrons (EELS). Les résultats de ce type d’analyse sont présentés sur la Figure IV.25 ci-dessous.



**Figure IV.25 – Image par STEM et analyse chimique par EELS du nickel ayant migré et réagit sous le transistor.**

L'analyse chimique par EELS sur une zone où le nickel a migré anormalement ne permet pas de conclure facilement sur la nature de la phase en présence (Figure IV.25). Une plus faible proportion de nickel est détectée dans la zone où le nickel a migré anormalement (Figure IV.25 - zone 2) mais la quantité de silicium détectée augmente par effet de transparence de la zone d'intérêt dans l'échantillon préparé. On ne peut donc pas lier directement ces résultats à la présence d'une phase NiSi [Pokrant06]. Cependant, l'information obtenue sur la répartition du platine indique que cet élément ne semble pas être présent dans le grain de NiSi mais semble s'être accumulé à l'interface siliciure/grain de NiSi.

Ces résultats mettent en avant les difficultés d'analyse de tels défauts dans un environnement tridimensionnel complexe : il est nécessaire de pouvoir observer le défaut sans le détériorer durant la préparation préalable à son observation.

La nature du matériau court-circuitant le transistor semble donc varier et correspondre à deux phases du siliciure de nickel :

- la phase NiSi, détectée et caractérisée dans nos études
- la phase NiSi<sub>2</sub> présentée dans la littérature et dont la morphologie caractéristique a été observée sur certains transistors (Figure IV.16).

Les résultats de caractérisation de ces défauts amènent à la discussion de plusieurs hypothèses quant à la formation de ces zones de migration anormale du nickel.



## 5 Evolution du siliciure en fonction du budget thermique appliqué

Les caractérisations présentées dans le paragraphe précédent ont permis d'identifier le siliciure ayant migré de façon anormale. Pour compléter ces observations, le siliciure sur zones actives dopées n est caractérisé après RTA1 et après RTA2.

Pour ces caractérisations, les conditions de formation du siliciure ont été choisies afin de favoriser la migration anormale du nickel : le substrat silicium dopé n (dont As et P) présente des défauts plans comme cela a été observé sur la Figure IV.7. La couche de Ni(Pt) déposée est de 8,5 nm et le RTA1 est effectué à 340°C pendant 30s. Enfin, le retrait par voie chimique du Ni(Pt) n'ayant pas réagi est suivi d'un RTA2 de 30s à 390°C.

### 5.1 Observations de la zone active siliciurée après RTA1

Après un budget thermique de 340°C – 30s et le retrait du Ni(Pt) n'ayant pas réagi, le siliciure est caractérisé par des analyses TEM et EDX (Figure IV.26).

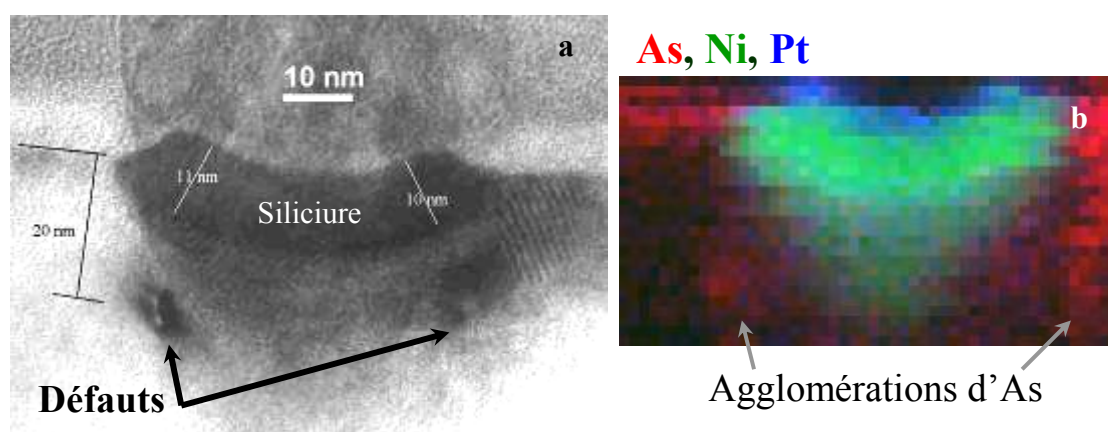


Figure IV.26 – Siliciure formé après RTA1 340°C- 30s et retrait sélectif par voie chimique. (a) Caractérisation de défauts en dessous de la zone siliciurée en TEM. (b) complément d'analyse en mode EDX présentant une agglomération d'arsenic au niveau des défauts.

Les défauts observables en Figure IV.26.a semblent être liés à la formation d'agglomérats d'arsenic dans le substrat silicium (Figure IV.26.b). Pour les doses d'arsenic introduites ( $2 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>3</sup>), la formation d'agglomérats peut être expliquée par les études réalisées dans la littérature à ce sujet [Thompson07].



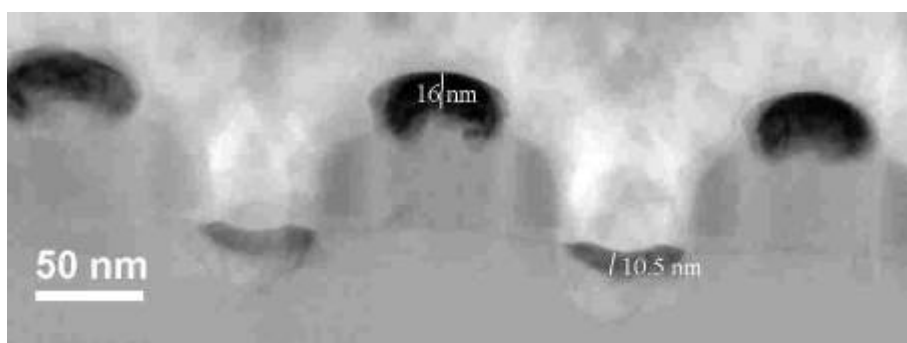
La Figure IV.26.b permet d'observer la répartition du platine qui est principalement accumulé à la surface du siliciure. Pour un procédé de formation équivalent du siliciure, les analyses sur pleines plaques (sans structures) ont permis de caractériser la phase riche en nickel  $\text{Ni}_2\text{Si}$  après le recuit RTA1 (cf. Chapitre III, §2.5.2). Dans cette phase, le platine est très peu soluble et s'accumule en surface du siliciure (cf. Chapitre I).

On notera que la queue de diffusion du nickel observée sur la Figure IV.26.b n'est pas réelle. C'est l'effet parasite du siliciure présent dans la profondeur de la lamelle préparée qui produit cet artefact d'analyse (cf. Chapitre II, §1.6.4).

Malgré la présence de défauts ponctuels due aux implantations du substrat silicium, le nickel n'a pas été détecté comme ayant migré anormalement après le RTA1.

## 5.2 Observations de la zone active siliciurée après RTA2

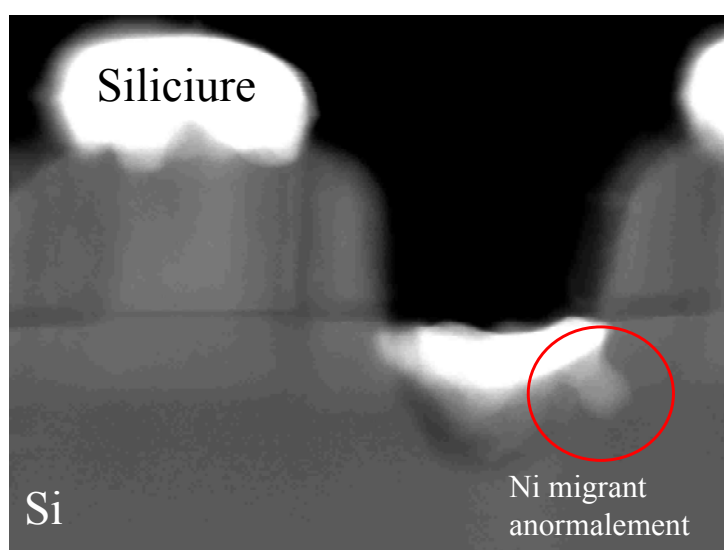
Pour un même procédé de formation du siliciure que pour l'analyse précédente, les mêmes zones ont été analysées après RTA2 (390°C – 30s). Les couches de siliciure sur les zones actives dopées n'ont les mêmes épaisseurs qu'après RTA1 (Figure IV.26.a). D'après les résultats obtenus dans le Chapitre III sur l'effet des dopants sur la cinétique de formation des siliciures, il est possible que le budget thermique du RTA2 ne permette pas la formation de la phase  $\text{NiSi}$ .



**Figure IV.27 – Coupe TEM de transistors CMOS après budget thermique RTA2 390°C – 30s. L'épaisseur des couches de siliciure sur les grilles poly-silicium (16 nm) et zones actives (10,5 nm) sont différentes.**

Des analyses par microscope électronique à balayage par transmission (STEM) ont été réalisées pour mieux détecter d'éventuelles migrations du nickel. La Figure IV.28 présente une zone active siliciurée pour laquelle le nickel a migré

anormalement. Morphologiquement ce défaut apparaît comme précurseur de la formation du grain de NiSi caractérisé après dépôt des contacts (Figure IV.19).



**Figure IV.28 – Coupe STEM d’une zone active dope N siliciurée où le nickel a migré anormalement après RTA 390°C – 30s.**

La formation du défaut de siliciure apparaît donc lors du recuit RTA2 à 390°C. Cette température ne semble pas permettre la formation du NiSi. Par ailleurs, le RTA2 est suivi de plusieurs budgets thermiques, dont les températures sont pour la plupart à 400°C, nécessaires à la formation du circuit intégré.

### **5.3 Conclusion**

Les analyses réalisées après chaque recuit de formation du siliciure pour des conditions connues où les risques de migration anormale du nickel sont accrus ont mis en avant :

- La formation de défauts ponctuels ou étendus dus aux implantations (nature des dopants, dose et énergie) proches des zones à siliciurer.
- Le nickel ne migre pas dans les défauts après le RTA1 mais seulement après le RTA2 à 390°C.
- Les siliciures riches en nickel formés après RTA1 ne semblent pas avoir évolués après le RTA2 en des phases plus riches en silicium telle que la phase NiSi.

## 6 Discussion

### 6.1 La formation du $\text{NiSi}_2$

Le nickel ayant migré sous la forme de  $\text{NiSi}_2$  et présenté comme tel dans la littérature [Kudo08], présente une morphologie spécifique allongée suivant des directions de glissement du silicium implanté. Cette phase n'est détectable sous les transistors qu'après l'application du budget thermique total nécessaire à la fabrication du circuit intégré y compris les nombreux niveaux d'interconnexions (soit environ  $400^\circ\text{C} - 4\text{h}$ ). Les défauts ne sont pas directement détectés après eS32 mais après l'analyse des défauts électriques qui sont les derniers tests subis par le circuit intégré (tests EFA – *Electrical Failure Analysis*).

Ce type de formation est lié, de part sa morphologie, aux défauts se formant après implantation du substrat. Ainsi, les modifications de dopage entraînent des variations significatives des rendements des transistors (Figure IV.6) mais peu de variation directement après eS32 de par la formation tardive de la phase  $\text{NiSi}_2$ .

Le mécanisme de formation de ce type de défaut par pénétration anormale est clairement lié à un mécanisme de germination dans les défauts. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, l'énergie d'activation  $\Delta G^*$  s'écrit sous la forme simplifiée suivante :

$$\Delta G^* = \Delta\gamma^3 / \Delta G^2 \quad (\text{IV.1})$$

avec

$\Delta\gamma$  est la variation d'énergie d'interface,

$\Delta G$  est la variation d'énergie libre.

L'énergie d'interface peut être minimisée par plusieurs facteurs :

- Différents types de défauts étendus dans le substrat silicium comme les dislocations, fautes d'empilements.
- L'orientation cristalline des grains de siliciure

- Diminuer les zones à siliciurer ou bien l'épaisseur de siliciure va favoriser la réduction de la taille des grains formés et ainsi augmenter la formation de joints de grain triple.

Le mécanisme de formation d'une nouvelle phase dépend fortement de l'amplitude de la force motrice de la réaction qui est contrôlée par l'énergie libre. Plusieurs facteurs contribuent à l'énergie libre et au premier ordre on peut avoir une idée de la possibilité de réaction en suivant les variations de l'enthalpie de formation. Si la différence d'enthalpie de formation est petite, la germination de la phase pourra être difficile. D'autre part, pour de petits germes, l'énergie des nouvelles interfaces est plus grande que la variation d'enthalpie de réduction dans le volume et, si c'est le cas, ils ne se forment pas ou bien ils se dissolvent.

Pour une séquence de phase présentant les phases riches en nickel, les enthalpies suivantes ont été référencées [Chen04] :

**Tableau IV.1 – Réactions de différents siliciure et enthalpie de formation associées**

Réactants	Produits	$\Delta H$ (kJ/mol d'atomes de Ni)
31 Ni + 12 Si	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	-60
2 Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> + 7 Si	31 Ni <sub>2</sub> Si	-6
3 Ni <sub>2</sub> Si + Si	2 Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-9
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> + Si	3 NiSi	-10
NiSi + Si	NiSi <sub>2</sub>	-2

La précision de ces valeurs est de l'ordre de 2 à 4 kJ/mol. Ces dernières peuvent être sensiblement différentes pour de faibles valeurs de  $\Delta H$ . Cependant, ces valeurs sont toutes négatives puisque les phases produites sont présentes dans le diagramme d'équilibre Ni/Si. De ce tableau, il est clair que la dernière réaction de siliciuration du nickel est la plus susceptible d'être contrôlée par la germination en accord avec les résultats de la littérature.

Certains facteurs extérieurs à la siliciuration peuvent aussi avoir un rôle sur la variation de l'énergie libre :

- Les doses de dopants introduites dans le substrat et s'accumulant à l'interface siliciure/silicium par effet « chasse-neige ».

- La quantité de platine s'accumulant à l'interface siliciure/silicium dépendant du pourcentage de platine dans l'alliage déposé mais aussi de l'épaisseur de la couche déposée.
- L'influence de l'énergie élastique traduisant la différence de contrainte entre la phase se formant et le réactant

La présence de défauts dans le substrat silicium tel que de défauts plans (Figure IV.17), est une condition nécessaire mais non suffisante à la formation de précipités en phase  $\text{NiSi}_2$ . Le budget thermique appliqué à la suite de la formation du siliciure (après RTA2) a un effet sur la formation du  $\text{NiSi}_2$ . Bien qu'étant inférieur aux températures de formation de la phase  $\text{NiSi}_2$  tel qu'il est présenté dans la littérature (700-800°C), ce budget thermique permet la formation et voir la croissance de germe au niveau de ces sites préférentiels que sont les dislocations. Les budgets thermiques additionnels à basse température (de l'ordre de 100°C) permettent la maturation et la croissance du précipité de  $\text{NiSi}_2$  ce qui expliquerait la présence de ce matériau après les tests de résistance des transistors (tests EFA).

Il est à noter que l'introduction de platine dans le siliciure de nickel et l'optimisation des préparations de surface ont permis de grandement diminuer cet effet. De plus, la formation de ces dislocations est inhérente au couple implantation et recuit d'activation. L'optimisation de ces paramètres a permis de réduire considérablement l'occurrence de défauts de phase  $\text{NiSi}_2$ .

Cependant, comme présenté dans le paragraphe précédent, la migration de nickel peut se faire sous forme de phase  $\text{NiSi}$  qui est tout aussi néfaste pour le transistor.

## 6.2 La formation du $\text{NiSi}$

La formation de la phase  $\text{NiSi}$  migrant sous le transistor a clairement été identifiée par TEM à haute résolution à travers nos études (Figure IV.21).

Sa formation peut être envisagée selon deux mécanismes : la germination de cette phase sous forme de précipité ou la croissance par diffusion réactive du nickel.

Le mode de croissance par diffusion de cette phase a été décrit en détail dans le Chapitre I. D'après les résultats eS32, la diminution du nombre de défauts est fortement corrélée à l'augmentation de l'épaisseur du film de  $\text{Ni(Pt)}$  (Figure IV.9). Ceci ne va donc pas dans le sens d'un mécanisme « classique » de diffusion du nickel

où une source de nickel plus importante aurait dû former plus de siliciure. Ainsi, la croissance de ce précipité de la phase NiSi semble être contrôlée par un mécanisme de germination.

Les analyses des zones siliciurées après RTA2 ont montré que le nickel migre anormalement suite à ce budget thermique. Or, le siliciure formé au RTA2 reste en grande partie un siliciure riche en nickel. Le budget thermique appliqué au siliciure après le RTA1 a donc un effet sur la diffusion du nickel dans le silicium, nickel qui va ensuite réagir sur les sites de germination. Comme pour l'hypothèse de formation de la phase NiSi<sub>2</sub>, la formation du précipité de NiSi est favorisée par la présence de défauts ou sites de germination ayant pu être créés par les implantations du substrat ou par une mauvaise préparation de surface avant dépôt métallique.

Par ailleurs, le nickel ne paraît pas avoir diffusé hors du siliciure durant le RTA1. Aux vues des résultats eS32, augmenter l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) (Figure IV.9) et diminuer la température du RTA1 (Figure IV.10) permet de réduire le nombre de défauts. Suite aux résultats obtenus sur pleine plaque (Chapitre III), les variations d'épaisseur/température ainsi que les doses de dopant introduites conditionnent la phase formée. La phase formée après le RTA1 est donc un élément essentiel dans le mécanisme de précipitation de la phase NiSi.

Cette phase riche en nickel semble être conservée malgré le RTA2 dont la cause pourrait être l'accumulation de dopant à l'interface siliciure/silicium. Au RTA2, il y a donc un réservoir de nickel disponible à la formation de la phase NiSi. A l'interface siliciure/silicium et localement, il est probable qu'une réaction se réalise favorisant la croissance de la phase NiSi. La rencontre de ce flux de migration de nickel avec un défaut ponctuel dans le substrat va faire croître la phase NiSi sous la forme d'un précipité isotrope.

De plus, la présence de phases plus riches en nickel change la répartition du platine. Le platine, dont les coefficients de diffusion et la solubilité varient suivant les différents siliciures de nickel, va pouvoir s'accumuler à l'interface siliciure/silicium et ainsi diminuer le risque de migration anormale.

La présence de sites de germination propres aux étapes en amont de la formation du siliciure combinée à des conditions se rapprochant de la formation intrinsèque de la phase NiSi sont les vecteurs de l'augmentation du risque de défauts.

## 7 Conclusion

Au cours de nos études, les facteurs influents sur la formation de défauts au niveau du siliciure de Ni(Pt) ont été mis en avant. Les paramètres clés sont :

- Les implantations : importance du type de dopant et de leurs doses ainsi que la formation défauts dans le substrat silicium suite au recuit d'activation des dopants.
- La préparation de surface permettant la meilleure désoxydation du silicium avant dépôt Ni(Pt) favorisant la diffusion d'éléments tel que le platine à l'interface siliciure/silicium.
- Le choix du couple épaisseur de Ni(Pt)/ température du RTA1 influence la formation de phase riche en nickel ..

Connaissant ces paramètres, nous avons pu créer intentionnellement des défauts du siliciure, augmenter leur nombre et ainsi faciliter leurs localisations et observations. Des caractérisations par TEM, deux familles de défaut du siliciure de nickel sont apparues :

- Les défauts liés à la croissance de la phase  $\text{NiSi}_2$  : ces défauts ne sont observables que dans le cas de recuits thermiques additionnel faisant suite à la formation du siliciure. Ils sont caractérisables par une morphologie particulière sous forme de pointe dont l'orientation est donnée par le substrat ( $\text{Si} \langle 110 \rangle$ ).
- Les défauts liés à la précipitation du  $\text{NiSi}$ , défauts se formant sous la forme de grain unique de  $\text{NiSi}$  dès le RTA2.

De ces caractérisations, les conditions favorisant la formation de l'un ou l'autre des précipités sont réparties en trois grandes étapes :

- En amont de la formation du siliciure : la présence de défauts dans le silicium ou de contaminant à la surface du silicium sont potentiellement des sites de germination à de nouvelles phases du siliciure.
- Durant la formation du siliciure : les phases riches en nickel permettent de prévenir la formation des précipités.
- Enfin en aval de la formation du siliciure : le budget thermique appliqué après la formation du siliciure doit être minimisé afin de prévenir la formation de la phase  $\text{NiSi}_2$  sur les sites préférentiels à la germination de cette phase.

Toutes ces hypothèses, bien que correspondantes aux résultats d'analyses des défauts et appuyées par plusieurs caractérisations, restent à être validées par des

analyses permettant de reconstituer le profil des éléments présents dans la zone où le nickel a migré anormalement. Pour ce faire une technique est actuellement en cours de développement pour l'analyse de telles structures : la sonde atomique tomographique.

Bien que des travaux préliminaires aient été effectués sur des pleines plaques, l'enjeu majeur du développement de cet outil de caractérisation est l'analyse tridimensionnelle de transistors MOS et le dépassement de ses difficultés à analyser la zone souhaitée.



## Bibliographie

- [Bonnetier07] Bonnetier S., Imbert B., Hopstaken M., Galpin D. et al, Microelectronic Engineering, Vol. 84 Issue 11, p.2528-2532, 2007.
- [Chen04] “Silicide Technology for Integrated Circuits”, Chen L.J., 2004
- [Chi01] Chi D.Z., Mangelinck D., Zuruza A.S., Wong A.S.W., Lahiri S.K., J. Electron. Mater. vol.30, no.12, 2001.
- [Horiuchi89] Horiuchi M., Tamura M. et Aoki S., Nuclear Instruments and methods in physics Research B v37/38, p285-289, 1989.
- [Imbert08] Imbert B., Gregoire M., Zoll S., Beneyton R., Trouiller C., et Thomas O., Microelectronic Engineering v85, p2005-2008, 2008.
- [Jawarani06] Jawarani D., “Method of inhibiting metal silicide encroachment in a transistor”, Paten no US 7,105,429 B2 2006.
- [Kudo08] Kudo S., Hirose Y., Hashikawa N., Yamaguchi T., Kashihara K., Maekawa K., Asai K., Murata N., Asayama K., Murakami E., IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS), p580-583, 2008.
- [Lee01] Lee P.S., Pey K.L., Mangelinck D., et al., Electron Device Letters, IEEE vol. 22, no. 12, 2001.
- [Lorut08] Lorut F., Delille D., ISTFA 2008: Proceedings from the 34th International Symposium for Testing and Failure Analysis, 2008.
- [Mangelinck99] Mangelinck D., Dai J.Y., Pan J., Lahiri S.K., Applied Physics Letters vol.75, no.12, 1999.
- [Paton04] Paton E., Besser P., Chan S., Hause F., “Nickel silicide with reduced interface roughness”, WO/2004/040622.
- [Pokrant06] Pokrant S., Pantel R., Cheynet M., Microelectronic Engineering, vol. 83, no. 11-12, 2006.
- [Rabadanov02] Rabadanov M. Kh. et Ataev M. B., Inorganic Materials, vol. 38, no.120, 2002.
- [Skotnicki88] Skotnicki T., Merckel G., Pedron T., IEEE Electron Device Letters, vol. 9, no. 3, p109-112, 1988.
- [Strane07] Strane J., Brown D., Lavoie et al., VLSI Technology Systems and Applications (VLSI-TSA), p140-141, 2007.
- [Tamura89] Tamura M., Shukuri S. et Kawamoto Y., Material Research Society Symp. Proc. vol. 147, 1989;
- [Thompson07] Thompson K., Flaitz P.L., Ronsheim P., Larson D.J. et Kelly T.F., Science 317, 2007.
- [Yamaguchi06] Yamaguchi, T.; Kashihara, K.; Okudaira, T.; Tsutsumi, T.; Maekawa, K.; Kosugi, T.; Murata, N.; Tsuchimoto, J.; Shiga, K.; Asai, K.; Yoneda, M, Electron Devices Meeting, p.1-4, 2006.
- [Yamaguchi07] Yamaguchi, T.; Kashihara, K.; Kudo, S.; Hayashi, K.; Hashikawa, N.; Okudaira, T.;

Tsutsumi, T.; Maekawa, K.; Oda, H.; Asai, K.; Kojima, M., IEDM, p 1029-1031, 2007.

## Conclusion générale

La formation du siliciure de nickel est apparue comme une étape très critique pour l'optimisation des rendements des nœuds technologiques 65 nm et au-delà.

Pour les transistors aux dimensions les plus réduites, il a été détecté de manière répétée mais aléatoire et localement sur les zones à siliciurer un siliciure de nickel dont la croissance se fait anormalement sous les espaceurs et la grille court-circuitant le transistor.

Afin de résoudre cette problématique, les objectifs suivant ont été fixés :

- Caractériser les films minces de siliciure de Ni(Pt) pour des conditions compatibles avec la fabrication du transistor CMOS.
- Identifier les paramètres influents la cinétique de formation de ce siliciure, y compris dans un environnement tridimensionnel.
- Caractériser les défauts de siliciure observés et les conditions favorables à leur apparition.
- Mieux appréhender les mécanismes de formation de la migration anormale.

Tout d'abord, les études portant sur l'influence des préparations de surface ont permis de montrer la formation d'une phase (après le premier recuit) à la surface d'un substrat contaminé en oxygène et argon proche des conditions stœchiométrique de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  dans laquelle le platine ne diffuse pas. Il a été caractérisé que la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  permet la répartition du platine majoritairement en surface du siliciure et à l'interface  $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ . En effet le platine diffuse à travers les joints de grains de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Les dopants de type n (arsenic ou phosphore) implantés dans le substrat silicium diminuent la cinétique de croissance des siliciures de nickel. Les dopants se répartissent comme le platine à la surface et à l'interface siliciure/silicium.

Ensuite, la formation du siliciure en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) déposée et de la température du recuit a été étudiée. Les courbes de transformation des phases ainsi que les cinétiques de formation de la phase riche en nickel ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) pour différents substrats silicium ont été établies. L'intégration du siliciure dans un environnement tridimensionnel a permis de mettre en avant des cinétiques de formation des siliciures différentes suivant la taille des zones à siliciurer.

A la suite de ces études sur les films minces de siliciure, les conditions d'apparition des défauts sur les transistors ont été établies à partir des observations statistiques obtenues à

l'aide d'inspections par balayage électronique de la surface des plaques (eS32). Les paramètres influant sur la formation des siliciures de nickel et sur le nombre de défauts sont principalement l'épaisseur de la couche de Ni(Pt) et la température du premier recuit : la formation de phases riches en nickel favorise une diminution des défauts du siliciure.

En amont de la formation du siliciure, des paramètres comme les traitements physico-chimiques de surface ou l'implantation de certains dopants (arsenic, phosphore...) ont aussi un effet sur le nombre d'occurrences de défauts liés au siliciure.

Les défauts ont été caractérisés par microscope électronique à transmission. Deux siliciures sont identifiables pour deux morphologies observées :

- Les défauts liés à la croissance de la phase  $\text{NiSi}_2$  : ces défauts ne sont observables que dans le cas de recuits thermiques additionnels faisant suite à la formation du siliciure. Ils sont caractérisables par une morphologie particulière sous forme de pointes dont l'orientation est donnée par le substrat ( $\text{Si} \langle 110 \rangle$ ).
- Les défauts liés à la précipitation du  $\text{NiSi}$ , défauts se formant sous la forme de grain unique de  $\text{NiSi}$  dès le RTA2.

Ces observations et caractérisations ont permis d'établir un modèle de croissance des défauts :

La migration anormale est issue de défauts présents dans le silicium en amont de la formation du siliciure lui-même. Ces défauts se forment dans le silicium lors des recuits d'activation suivant la ou les implantations et dépendent de la nature des dopants. Il est très difficile d'éliminer totalement ces défauts, mais leurs impacts sur le siliciure peut être maîtrisés. Outre la présence de ces défauts, les conditions de formation du siliciure influent sur la probabilité d'apparition de migration anormale de nickel. La présence de phases riches en nickel prévient la migration du nickel. La répartition des éléments minoritaires comme le platine ou les dopants repoussés à l'interface siliciure/silicium lors de la croissance du siliciure permettent également de limiter la migration anormale du siliciure. En effet, pour les phases riches en nickel une partie de ces éléments s'accumule à l'interface siliciure/silicium. Cette accumulation est fortement diminuée lors de la croissance de la phase mono-siliciure  $\text{NiSi}$ . De plus, la contamination par l'oxygène de la surface du silicium avant le dépôt de la couche de Ni(Pt) bloque la diffusion du platine à l'interface siliciure/silicium ce qui favorise la germination de nouvelles phases plus riche en silicium. La formation de la phase  $\text{NiSi}$  et/ou la répartition inhomogène des éléments secondaires alliés à la présence de défauts étendus permettent localement la germination d'une phase plus riche en silicium que la phase en

présence. La croissance « anormale » du siliciure se fait alors dans des directions du substrat diminuant son énergie d'activation de diffusion (avec la présence de dislocations par exemple). Le nickel migre alors jusqu'à la rencontre d'agglomérats de dopant où son mode de croissance est modifié faisant évoluer sa morphologie.

Comme nous avons pu le voir, la croissance du siliciure de Ni(Pt) est un sujet complexe où de nombreuses variables sont à prendre en compte pour expliquer en particulier le mécanisme de migration anormale. Aussi les perspectives suivantes peuvent être envisagées pour approfondir ce travail. Tout d'abord faire varier le pourcentage de platine dans la couche de Ni(Pt) déposée : la platine lorsqu'il est accumulé à l'interface siliciure/silicium permet diminuer le risque de germination de nouveaux siliciures. Ensuite observer l'influence de différent substrat monocristallin (111) (110) sur les directions de croissance de formation des défauts de siliciure. Puis, étant donné le parallèle entre la formation de ces défauts et le mécanisme de précipitation, il serait intéressant de modifier les rampes de refroidissement des recuits qui permettraient d'améliorer le contrôle du siliciure.

Enfin, les travaux entrepris dans cette thèse ont permis de lancer le projet financé par l'Agence Nationale de Recherche intitulé T.A.P.A.S (Sonde atomique tomographique pour la caractérisation et l'amélioration des siliciures avancés de la nanoélectronique) dont l'un des buts sera la caractérisation du siliciure et de sa croissance anormale par sonde atomique tomographique dans les sources-drains des transistors des nœuds technologique 32 nm et au delà.

